

Surfactant-gesteuertes Wachstum von Siliciden

von der Fakultät für Naturwissenschaften der
Technischen Universität Chemnitz genehmigte Dissertation zur
Erlangung des akademischen Grades

doctor rerum naturalium
(Dr. rer. nat.)

vorgelegt von Dipl.-Phys. Heiko Hortenbach
geboren am 26.01.1975

in Freiberg

eingereicht am 20.03.2003

Gutachter:

Prof. Dr. H.-J. Hinneberg

Prof. Dr. G. Hecht

Prof. Dr. S. Mantl

Tag der Verteidigung: 20.06.2003

<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2003/0060/>

Bibliographische Beschreibung

Thema:

Surfactant-gesteuertes Wachstum von Siliciden

Dissertation

Technische Universität Chemnitz (2003)

von Diplomphysiker Heiko Hortenbach

Referat:

Die Methode der Reaktiven Abscheidung wurde benutzt, um zu untersuchen ob und in welcher Weise das Silicidwachstum mittels einer Monolage aus Sb, d.h. mittels eines surfactant (**surface active agent**), gesteuert werden kann. Hierzu wurden unter UHV-Bedingungen die Metalle Mn, Ti und Ni auf geheizte Si(001) bzw. Si(001)-Sb Substrate abgeschieden. Die Probenanalyse erfolgte durch LEED, RBS, XRD, SEM, TEM und AFM. Die Theorie zum surfactant-gesteuerten Wachstum wird vorgestellt und auf das System des reaktiven Silicidwachstums übertragen.

Die Probenanalysen zeigen, dass eine Monolage von Sb in der Lage ist das Wachstum der drei untersuchten Silicide zu beeinflussen. Die Systeme reagieren sehr spezifisch auf das surfactant Sb. Für das System der Höheren Mangansilicide kommt es zu einer Erhöhung der Inseldichte um bis zu zwei Größenordnungen und zu Änderungen in den Orientierungsbeziehungen der Silicidinseln. Das System der Titansilicide reagiert weniger stark auf das surfactant, hauptsächlich kommt es zu einer Unterdrückung der pinhole-Bildung. Das dritte untersuchte Silicid ist das Nickeldisilicid. In diesem Fall wird der Ort der NiSi₂-Keimbildung von der Si-Oberfläche in das Volumen des Si-Substrates verschoben, d.h. die Oberfläche wird vollständig passiviert, zusätzlich treten neue Orientierungsbeziehungen auf.

Die Diskussion der surfactant-Effekte orientiert sich an der Literatur zu nicht-reaktiven Systemen, als Erklärungsansätze werden eine veränderte Oberflächendiffusion und Passivierungseffekte herangezogen.

Schlagwörter: surfactant, Silicide, Reaktive Abscheidung, Si(001), Sb, MnSi_{1,73}, TiSi₂, NiSi₂, MBE

Inhaltsverzeichnis

1	Einleitung.....	5
2	Experimentelle und theoretische Grundlagen	7
2.1	Keimbildung und Wachstum dünner Schichten	7
2.1.1	Oberflächen.....	7
2.1.2	Adsorbate auf Halbleiteroberflächen.....	9
2.1.3	(Oberflächen-) Diffusion	12
2.1.4	Keimbildung	13
2.1.5	Wachstum	15
2.1.6	Bemerkungen zum Wachstum von Verbindungsschichten	17
2.2	Surfactants	19
2.2.1	Bedeutung und Herkunft des Begriffes surfactant.....	20
2.2.2	Allgemeine Konzepte	21
2.2.3	Surfactants und Silicide	25
2.3	Silicide	27
2.3.1	Mangan-Silicide.....	27
2.3.2	Titan-Silicide	30
2.3.3	Nickel-Silicide	33
3	Probenherstellung und Untersuchungsmethoden	36
3.1	MBE - Anlage.....	36
3.2	Substratvorbehandlung	37
3.3	Schichtpräparation	37
3.4	Untersuchungsmethoden.....	39
3.4.1	RHEED und LEED.....	39
3.4.2	RBS.....	40
3.4.3	XRD	41
3.4.4	SEM und TEM.....	42
3.4.5	AFM.....	43

4	Experimentelle Ergebnisse	44
4.1	Antimon auf Si(001) und auf den Silicidschichten.....	44
4.1.1	Terminierung	44
4.1.2	Segregation	45
4.1.3	Desorption.....	49
4.1.4	Zusammenfassung	50
4.2	Mangan - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)–Sb	51
4.2.1	Morphologie der Schichten.....	51
4.2.2	Phasen und Orientierungen.....	56
4.2.3	Diskussion.....	59
4.2.4	Zusammenfassung	62
4.3	Titan - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)–Sb	64
4.3.1	Morphologie der Schichten.....	64
4.3.2	Phasen und Orientierungen.....	69
4.3.3	Diskussion.....	73
4.3.4	Zusammenfassung	75
4.4	Nickel - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)–Sb.....	77
4.4.1	Morphologie der Schichten.....	77
4.4.2	Phasen und Orientierungen.....	83
4.4.3	Diskussion.....	85
4.4.4	Zusammenfassung	87
4.5	Vergleichende Betrachtung der untersuchten Systeme	89
5	Zusammenfassung	92
	Anhang A.....	94
	Anhang B.....	95
	Danksagung	96
	Abkürzungsverzeichnis.....	97
	Literaturverzeichnis	98

1 Einleitung

Die Strukturen der elektronischen, optischen und magnetischen Bauelemente sind in den vergangenen Jahren kontinuierlich kleiner geworden und haben mittlerweile charakteristische Ausdehnungen im Nanometerbereich. Zur Herstellung der funktionellen Bereiche der (Halbleiter-)Bauelemente werden unterschiedliche Materialien aufeinander abgeschieden, wobei die Einzelschichtdicken zum Teil nur wenige Atomlagen betragen. Es ist offensichtlich, dass die kontrollierte und reproduzierbare Abscheidung von extrem dünnen Schichten mit einer Reihe von Problemen verbunden ist. Solange die charakteristischen Abmessungen der Strukturen weit größer als die Grenzflächenrauigkeiten und Korngrößen der entsprechenden Schichten sind, kann die Funktion der Bauelemente im Allgemeinen garantiert werden. Bei sinkenden Strukturgrößen muss man entweder zu feinkristallineren beziehungsweise zu einkristallinen Schichten übergehen. Zunehmend lassen sich die geforderten elektrischen bzw. optischen Eigenschaften nur noch mit einkristallinen Schichten erzielen. Die Anzahl der Materialien, die einkristallin aufeinander aufwachsen können, ist jedoch begrenzt und zusätzliche Probleme treten auf, wenn Heterostrukturen, d.h. Schichtstapel $A|B|A|B|\dots$, benötigt werden.

Ein relativ neues Verfahren nutzt Fremdatomschichten im Monolagenbereich, welche vor der Abscheidung der eigentlichen Schicht auf das Substrat aufgebracht werden, zur Beeinflussung des Schichtwachstums. Diese Fremdatomschicht wird als surfactant (**surface active agent**) bezeichnet. Sehr erfolgreich wurden surfactants in der Epitaxie von Metallen auf Metallen und bei der Epitaxie von Halbleitern auf Halbleitern, besonders von Germanium (Ge) auf Silicium (Si), eingesetzt. Trotz der verhältnismäßig langen Zeit von mittlerweile mehr als 14 Jahren, die seit den ersten Untersuchungen (1988¹; 1989²) zu dieser Problematik vergangen ist, konnte noch keine einheitliche theoretische Beschreibung des surfactant-gesteuerten Wachstums gefunden werden. Dies liegt zu einem Großteil an der Komplexität der ablaufenden Prozesse aber auch daran, dass surfactant-Effekte bei sehr unterschiedlichen Systemen beobachtet wurden. In der inzwischen recht zahlreichen Literatur zum „surfactant-gesteuerten Wachstum“ finden sich nur sehr wenige Artikel, die sich mit dem Wachstum von Siliciden unter dem Einfluss eines surfactant befassen.

In der Gruppe der Silicide werden alle Silicium-Metall-Verbindungen zusammengefasst. Es existieren sowohl halbleitende Silicide wie zum Beispiel die Höheren Mangansilicide aber auch sehr gut leitfähige Silicide wie zum Beispiel das Titandisilicid in der C54-Phase. Entsprechend den jeweiligen Eigenschaften werden sie als Kontaktmaterialien in der

CMOS-Technologie eingesetzt oder auf ihre Eignung für optische und thermoelektrische Anwendungen getestet.

In dieser Arbeit wird erstmalig systematisch untersucht, ob und in welcher Weise Antimon (Sb) als surfactant einen Einfluss auf das Wachstum der Silicide des Mangans (Mn), Titans (Ti) und Nickels (Ni) auf Si(001)-Substraten hat. Als Verfahren für das Schichtwachstum wurde die Reaktive Abscheidung gewählt. Bei diesem Verfahren wird das Metall direkt auf ein Siliciumsubstrat abgeschieden, wobei die Substrattemperatur so zu wählen ist, dass eine Silicidbildungsreaktion während der Abscheidung ablaufen kann. Die Reaktive Abscheidung zeichnet sich durch einen einfachen Prozessverlauf und damit eine gute Reproduzierbarkeit aus. Vor Beginn der Metallabscheidung wurde die Oberfläche des Siliciums mit einer Monolage von Antimon terminiert. Die Probenanalyse erfolgte mittels bildgebender Verfahren (SEM, TEM, AFM), mittels Beugungsuntersuchungen (RHEED, LEED, XRD, TEM) und durch die Streuung von He^+ -Ionen (RBS). Der Vergleich von Proben, welche mit bzw. ohne eine Sb-Terminierung hergestellt worden waren, zeigte einen starken Einfluss des surfactant Sb auf das Silicidwachstum. Die Auswirkungen sind dabei vom jeweiligen Silicidsystem abhängig, wobei besonders die Morphologie der Silicidschichten verändert wird. Weiterhin wurden für einige Silicide Änderungen der Orientierungsbeziehung der Silicidkristallite zum Si(001)-Substrat gefunden.

In der hier vorgelegten Arbeit werden in Kapitel 2 die theoretischen Grundlagen für die Keimbildung und das Wachstum dünner Schichten dargestellt, anschließend wird der Kenntnisstand über surfactant-Effekte aus der Literatur zusammengefasst, wobei auf die Besonderheiten in Hinblick auf das Silicidwachstum eingegangen wird. Der Kenntnisstand über die Struktur der Oberfläche Si(001)-Sb wird in Kapitel 2.1.2 dargestellt. Das Kapitel 3 befasst sich mit der Beschreibung der Probenherstellung und der Analyseverfahren. In Kapitel 4 werden die experimentellen Ergebnisse für die untersuchten Silicidsysteme zunächst einzeln vorgestellt, anschließend werden Gemeinsamkeiten und Unterschiede herausgearbeitet.

2 Experimentelle und theoretische Grundlagen

In den folgenden Kapiteln werden die für das Verständnis des Wachstums dünner Schichten notwendigen Grundlagen zusammengefasst, die verschiedenen Modelle für den surfactant-Effekt vorgestellt und Implikationen für das Silicidwachstum herausgestellt.

2.1 Keimbildung und Wachstum dünner Schichten

Die Substratoberfläche ist der Ort an dem das Wachstum der Schichten startet, speziell bei dünnen Schichten wird die Struktur der wachsenden Schicht entscheidend von der Substratoberfläche beeinflusst. Deshalb ist es notwendig, sich zuerst mit der Struktur und den Eigenschaften von Oberflächen zu befassen. Diffusionsprozesse sind essentiell an der Keimbildung aber auch am späteren Wachsen der Inseln beteiligt. Speziell das surfactant-gesteuerte Wachstum kann ohne die Kenntnis möglicher Diffusionsprozesse und -pfade nicht verstanden werden. Die Keimbildung und das nachfolgende Wachsen der Inseln bestimmt die Struktur der entstehenden Schicht, wobei eine Vielzahl von teilweise gegenläufigen Prozessen beteiligt sind. Natürlich ist hier nur ein Überblick möglich, weiterführende Literatur ist zum Beispiel in ^{3,4} zu finden.

2.1.1 Oberflächen

Wird ein unendlich ausgedehnter Festkörper geteilt, entstehen dabei zwei Grenzflächen, wobei Grenzflächen zum Vakuum bzw. zu einem Gas als Oberflächen bezeichnet werden. Die Energie die aufgebracht werden muss, um diese „neue Oberfläche“ zu erzeugen wird als Oberflächenenergie bezeichnet und rührt im Wesentlichen aus der Energie der aufgebrochenen Bindungen beim Spalten des Festkörpers her. Die Oberflächenenergie σ ist eine skalare Größe und ist für Festkörper nicht identisch mit der Oberflächenspannung γ , welche ein Tensor zweiter Stufe ist. Die Oberflächenspannung ist definiert als Kraft pro Länge und hat daher die gleiche Einheit wie die Oberflächenenergie.

$$\sigma = \frac{E}{A} \quad [\sigma] = \frac{Nm}{m^2} = \frac{N}{m} \quad (2.1)$$

$$\gamma_{ij} = \frac{F_{ij}}{l} \quad [\gamma] = \frac{N}{m} \quad (2.2)$$

Weiterhin muss man beachten, dass reale Oberflächen nicht ideal eben sind. Man unterscheidet *singulare* Oberflächen, d.h. Spaltung exakt entlang einer niedrig indizierten Kristallebene, und *vincinale* Oberflächen, bei denen eine leichte Verkipfung entlang einer oder zweier Richtungen auftritt. Dies führt zur Bildung von Stufenkanten (steps) und

Vorsprüngen (kinks) (Abb. 2.1). Zusätzlich werden selbst *vincinale* Oberflächen aus Gründen der Entropieerhöhung bei $T > 0$ K eine gewisse Aufräumung zeigen. Einzelne Atome werden sich aus den Stufenkanten und den Terrassen herauslösen, sich über die Oberfläche bewegen und an einer anderen Stelle wieder gebunden werden.

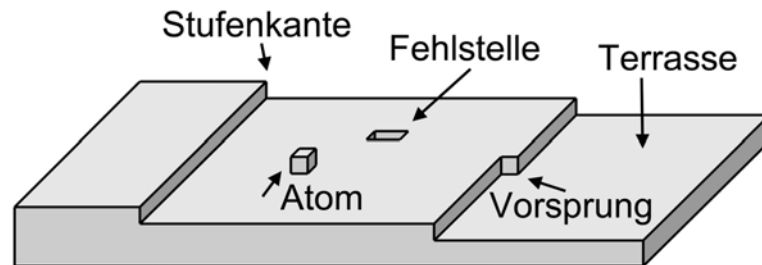


Abb. 2.1: Oberfläche eines Festkörpers mit typischen Strukturen

Eine weiterer wichtiger Effekt, der besonders bei Halbleiteroberflächen eine Rolle spielt, ist das Entstehen von Oberflächenrekonstruktionen. Atome in den obersten Atomlagen verändern ihre Position, um die durch die Spaltung des Festkörpers erzeugten freien Bindungen (dangling bonds) neu auszurichten und wenn möglich neue Bindungen einzugehen. Die Rekonstruktion der Oberfläche führt zu einer Verringerung der Oberflächenenergie. Für Wachstumsprozesse ist dies wichtig, da zum einen die Symmetrieeigenschaften der Oberfläche von der Rekonstruktion abhängen und zum anderen Energie für die Wiederaufhebung der Rekonstruktion benötigt wird.

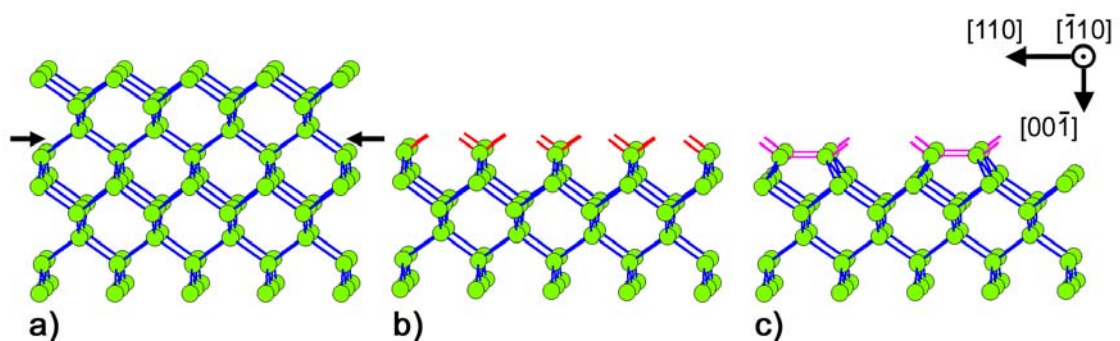


Abb. 2.2: Die Si(001)(2x1)-Rekonstruktion entsteht durch Spaltung (a) des Si-Kristalls entlang einer $\{001\}$ -Ebene. Den Atomen der obersten Atomlage fehlen nun je zwei Nachbarn (b). Durch die Bildung von Dimerreihen (c) kann die Oberflächenenergie reduziert werden. Zurück bleibt ein ungepaartes Elektron je Si-Atom der Oberfläche, dies führt zu weiteren Effekten (Anhang A).

Bei den für diese Arbeit verwendeten Si(001)-Substraten spielt besonders die 2x1-Rekonstruktion eine große Rolle (Abb. 2.2). Im Volumenmaterial ist jedes Si-Atom mit vier Nachbaratomen gebunden. An der Oberfläche fehlen den Si-Atomen zwei Nachbarn, es existieren deshalb zwei freie Bindungen.

Dadurch, dass sich jeweils zwei Si-Atome zu einem Dimer^{*} zusammenschließen, wird die Anzahl der freien Bindungen halbiert. Auf der Oberfläche von Si(001) bilden sich geordnete Dimerreihen und erzeugen so die neue 2x1-Oberfläche. Die Dimerbindung führt zu Spannungen in der Oberfläche, wobei in Richtung der Dimere Zugspannung und senkrecht dazu Druckspannung auftritt⁵. Die Dimerreihen von Terrassen, die sich in der Höhe um eine Atomlage ($h^{\text{Atomlage}} = a_0/4$; $a_0 = 5,43 \text{ \AA}$... Gitterabstand im Silicium) unterscheiden, stehen senkrecht aufeinander. Damit kompensieren sich, für gestufte Si(001)(2x1)-Oberflächen, die Spannungen in der Oberfläche. Erwähnt sei noch, dass auf Si(001) eine Reihe verschiedener Stufenkanten auftreten⁶: Man unterscheidet Stufenkanten in Hinblick auf ihre Höhe (S ... eine Atomlage; D ... zwei Atomlagen; ...), danach ob sie parallel oder senkrecht zu den Dimerreihen verlaufen (S_A ... parallel zu Dimerreihen der oberen Terrasse; S_B senkrecht zu Dimerreihen der oberen Terrasse) sowie hinsichtlich weiterer Details (rückgebunden, nicht rückgebunden). Im Gleichgewicht bildet sich für Si(001)-Oberflächen mit einer Fehlorientierung kleiner 2° eine $(2 \times 1 \perp 1 \times 2)$ -Doppelstruktur mit S_A - und S_B -Stufen und für größere Fehlorientierungen eine einphasige 2x1-Struktur mit D_B -Stufen aus⁵. Ein weiteres Charakteristikum der Si(001)-Oberfläche sind fehlende Dimere in den Terrassen (dimer vacancies), wobei deren Flächenanteil je nach Präparationsmethode im Bereich von 1-10 % liegen kann^{7,8}.

2.1.2 Adsorbate auf Halbleiteroberflächen

Die Adsorption von Fremdatomen ist eine weitere Möglichkeit freie Bindungen abzusättigen. Ist die Bindungsenergie zwischen Substratom und Adatom hinreichend groß, kommt es zu einer chemischen Passivierung der Oberfläche. Beispielsweise sorgt eine Wasserstoffpassivierung⁹ bei der Substratvorbehandlung dafür, dass die Si-Wafer vor einer schnellen Oxidation geschützt sind. Ist die Bindungsenergie zwischen Substrat und Adatom größer als die Bindungsenergie der Adatome untereinander, kann durch geeignete Wahl der Substrattemperatur sehr genau eine Bedeckung der Oberfläche mit einer Monolage (ML) eingestellt werden. Monolagen sind Schichten, welche nur eine Atomlage dick sind. Die Flächendichte der Atome in einer ML ist hierbei gleich der Flächendichte der auf der ursprünglichen Substratoberfläche vorhandenen Oberflächenatome.

Ein surfactant kann als eine Fremdatomschicht auf einem Substrat aufgefasst werden. Elemente der 3. und 5. Hauptgruppe spielen als surfactant auf Halbleiteroberflächen eine besondere Rolle. Dies ist in ihrer Elektronenstruktur (sie können 3 Elektronen abgeben bzw.

^{*} Die energetisch bevorzugte Struktur der Si-Dimere ist nicht die symmetrische, sondern eine Struktur bei der das eine Dimer-Atom aus der Oberfläche herausragt und das zweite abgesenkt ist (siehe auch Anhang A).

aufnehmen) begründet. Sie sind einerseits als Dotierstoffe schon lange untersucht und können andererseits die Oberflächen effektiv passivieren. Die genaue Form der Bindung mit den Atomen der Halbleiteroberfläche ist vom Halbleiter und seiner Oberflächenorientierung abhängig. Im Folgenden wird besonders auf die Oberfläche Si(001)-Sb eingegangen, wobei auch auf einige Parallelen zu den verwandten Si(001)-As und den entsprechenden Ge(001)-Oberflächen hingewiesen wird.

Verdampferquellen für Sb erzeugen bei Temperaturen kleiner als 800°C einen Fluss von Sb-Molekülen, der hauptsächlich aus Sb₄ besteht¹⁰. Diese Sb₄-Moleküle adsorbieren auf der Si(001)-Oberfläche und wandeln sich über verschiedene Zwischenstadien¹¹ in stabile Sb-Dimere¹² um. Substrattemperaturen unter 300°C gestatten das Aufdampfen von beliebig dicken Sb-Schichten. Für Temperaturen oberhalb von 300°C geht der Haftkoeffizient für Sb auf Si(001) von 1 für die Sb-freie Oberfläche mit steigender Sb-Bedeckung gegen 0 für die Bedeckung mit einer Monolage Sb¹⁰. Steigt die Substrattemperatur über 700°C desorbiert auch diese eine ML Sb.

Die energetisch günstigste Anordnung der Sb-Dimere ist die Orientierung senkrecht zu den Si-Dimeren¹³. Eine Bedeckung der Si(001)-Oberflächen mit einer ML Sb, wobei das Sb in Dimerreihen senkrecht zu den ursprünglichen Si-Dimeren angeordnet ist, führt zu einer vollständigen Absättigung aller freien Bindungen der Si-Oberfläche. Jedes Si-Atom der ehemaligen Oberfläche ist mit zwei Si- und mit zwei Sb-Atomen gebunden. Es hat somit wieder vier nächste Nachbarn. Die Sb-Atome sind mit zwei Si-Atomen und mit einem weiteren Sb-Atom gebunden und somit ebenfalls abgesättigt. Synchrotron-Photoemissionsmessungen¹⁴ zeigen für Silicium, welches mit einer ML Sb terminiert wurde, keine peaks, die auf freie Bindungen an der Oberfläche zurückgeführt werden könnten.

Es existieren in der Literatur unterschiedliche Auffassungen darüber, ob die ursprünglichen Si-Dimere unter den Sb-Dimeren erhalten bleiben¹⁵ oder nicht. Jedoch lassen sich die unterschiedlichen Ergebnisse gut in Übereinstimmung bringen, wenn man den Sb-Bedeckungsgrad¹³ beachtet. Bei sehr kleinen Bedeckungsgraden bleiben die Si-Dimere erhalten, erst bei Bedeckungsgraden nahe einer ML werden sie aufgebrochen. In die gleiche Richtung geht eine theoretische Arbeit¹⁶ welche zeigt, dass drei Sb-Adatome notwendig sind um die Si-Si-Dimerbindung aufzubrechen.

Ein weiterer Diskussionspunkt ist die Frage, ob sich die Sb-Dimere auf der Si-Oberfläche anlagern oder in die Oberfläche eingebaut werden. Ältere Arbeiten gehen davon aus, dass es sich bei den beobachteten Dimeren auf der Oberfläche um Sb-Dimere handelt¹⁷. Neuere Veröffentlichung berichten von einem Einbau der Sb-Dimere in die ursprüngliche

Oberfläche. B. Garni und Mitarbeiter¹⁸ beschreiben Untersuchungen, welche zeigen, dass sich die Sb-Dimere nicht auf der Si-Oberfläche zu größeren Clustern zusammenlagern, sondern Si-Atome aus der Oberfläche herausdrängen und an ihrer Stelle in die ursprüngliche Oberfläche eingebaut werden. Die Dimere auf der Oberfläche identifizieren sie als Si-Dimere, welche aus der Oberfläche verdrängt wurden. Freigesetztes Si kann sich auch an Stufenkanten anlagern und damit zu einer Verschiebung der Kantenpositionen führen. Gleichzeitig beobachteten sie eine erhöhte Anzahl von Defekten (Fehlstellen) in der Oberfläche bei Anwesenheit von Sb auf Si(001). Leider beziehen sich die meisten ihrer Messungen auf $\Theta_{\text{Sb}} < 1 \text{ ML}$. Die wenigen Messungen mit Θ_{Sb} nahe 1 ML zeigen mit steigender Sb-Bedeckung eine Zunahme der Rauigkeit. Die rauen Oberflächen erklären die Autoren dadurch, dass Sb auf Grund der geringeren Oberflächenenergie an der Oberfläche liegen „muss“ und gleichzeitig Si-Atome freigesetzt werden. Eine rauere und damit größere Oberfläche löst dieses Problem. Untersuchungen an einphasigen Si(001)(2x1)-Oberflächen (Fehlorientierung größer 2°) liefern widersprüchliche Ergebnisse^{19, 17}. Es ist wahrscheinlich, dass es wie bei Si(001)-As von den genauen Präparationsbedingungen abhängt, ob die Addimere in oder auf der Oberfläche eingebaut werden²⁰. Ursache ist das diffizile Wechselspiel zwischen Oberflächenenergie, Oberflächenspannung und den Energien für die Bildung von Stufen und Fehlstellen.

Übereinstimmung herrscht darüber, dass sich bei der Anwesenheit von einer ML Sb das Sb in Dimerform auf der Oberfläche befindet. Weiterhin werden von nahezu allen Autoren stark gestörte Sb-Oberflächen beschrieben, d.h. die Oberfläche Si(001)-Sb weist eine hohe Dichte von Domänen auf. So zeigen LEED-Untersuchungen nur sehr diffuse 2x1-Reflexe für Si(001)-Sb²¹ (aber auch für Ge(001)-Sb²²). Die Größe der ungestörten Bereiche wird mit $30 \text{ \AA} \times 30 \text{ \AA}$ angegeben. Unabhängig von der Art und Weise wie die Sb-Terminierung erzeugt wird, ist an der gestörten Oberfläche sicher auch der Unterschied in den Atomradien von Sb und Si (rund 22 %) beteiligt.

Die Diskussion über die Wirkungsweise von surfactants dreht sich auch um die Frage, ob surfactants Stufenkanten passivieren. Auch wenn sich nur wenige Veröffentlichungen explizit dazu äußern, zeigen sich auf STM-Bildern^{18, 23, 25} (für Submonolagen-Bedeckungen) keine Hinweise auf eine bevorzugte Anlagerung an die $S_{\text{A/B}}$ -Stufenkanten der Si(001)-Oberfläche, im Gegenteil, Sb verteilt sich sehr homogen über die gesamte Oberfläche.

2.1.3 (Oberflächen-) Diffusion

Atome (aber auch Dimere, Trimere, ..., Cluster) welche sich auf einer Oberfläche befinden können sich über diese bewegen, d.h. diffundieren. Das Substrat bildet mit seiner atomaren Struktur ein Potentialgebirge und die Adatome führen diskrete Sprünge von Mulde zu Mulde aus. Die Sprungrate H ist dabei von der Barrierenhöhe E_B , der Temperatur T und einer Testfrequenz ν abhängig, k ist die Boltzmann-Konstante.

$$H = \nu \cdot e^{\frac{-E_B}{kT}} \quad (2.3)$$

Die Bewegung des Adatoms kann als ein Zufallsweg (random walk) über die Oberfläche beschrieben werden. Die mittlere Entfernung Δs , in der sich das Teilchen nach der Zeit t vom Ausgangspunkt befindet, ist proportional zur Wurzel aus der Zeit t und ist gegeben durch:

$$\Delta s = \sqrt{4Dt} \quad (2.4)$$

$$D = a_o^2 \nu e^{\frac{-E_B}{kT}}, \quad (2.5)$$

wobei D die Diffusionskonstante und a_o der Gitterabstand ist. Jedoch ist zu beachten, dass nicht alle Positionen auf der Oberfläche gleichberechtigt sind. Jede Störung (Fehlstellen, Stufenkanten, weitere Adatome, ...) beeinflusst den Weg des Adatoms (Abb. 2.3).

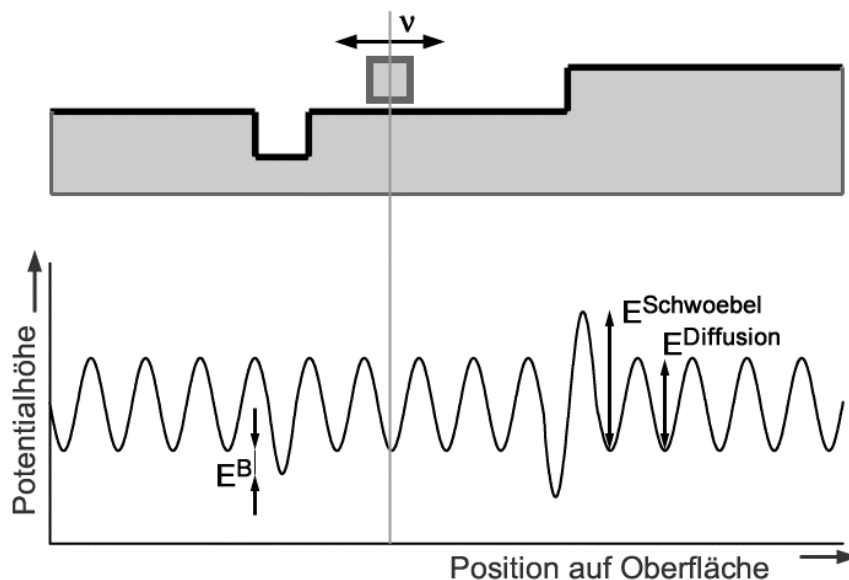


Abb. 2.3: Potentialgebirge für die Bewegung eines Adatoms auf einer Festkörperoberfläche. Jede Störung in der atomaren Struktur der Oberfläche hat Auswirkungen auf die Diffusionsbarrieren und Bindungsmöglichkeiten für das Adatom.

Weitere Anisotropien können durch die Struktur bzw. die Symmetrie der Oberfläche hinzukommen. Für Wachstumsprozesse ist es wichtig, ob das Adatom eine bereits

bestehende Insel oder allgemeiner Stufenkante erreicht, bevor es mit einem anderen Adatom zusammentrifft und eine neue Insel bildet. Stufenkanten und Vorsprünge stellen besonders günstige Stellen für eine stärkere Bindung dar, da hier eine hohe Anzahl von nächsten Nachbarn vorhanden ist. Es ist zu beachten, dass an Stufenkanten Asymmetrien auftreten. Adatome, welche sich von „oben“ einer Stufe nähern können reflektiert werden, wohingegen Atome die sich einer Stufe von „unten“ nähern leicht in diese eingebaut werden können. In diesem Zusammenhang spricht man auch von Schwoebel-Barrieren²⁴.

Auf der Si(001)(2x1)-Oberfläche sind stark von der Richtung (parallel bzw. senkrecht zu den Dimerreihen) abhängige Diffusionskonstanten gemessen worden. Die bevorzugte Richtung ist jedoch vom jeweiligen System abhängig. Beispielsweise bewegen sich Sb-Dimere schneller senkrecht zu den Dimerreihen und Si-Monomere schneller entlang der Dimerreihen²⁵.

Diffusion tritt nicht nur an Oberflächen, sondern auch im Volumenmaterial auf. Besonders effektiv ist hier die Diffusion entlang von Korngrenzen, da dort gestörte Bindungen vorliegen. Im Einkristall ist Diffusion über Zwischengitterplätze und Fehlstellen aber auch durch Platzwechsel mit anderen Atome möglich.

2.1.4 Keimbildung

Treffen zwei oder mehrere Adatome aufeinander, können sie sich zu größeren Einheiten zusammenschließen (Dimere, Trimere, ..., Cluster), ebenso kann es zur Abspaltung einzelner Untereinheiten von existierenden Clustern^{*} kommen. Betrachtet man diesen Vorgang als Prozess, der bei konstantem Druck und konstanter Temperatur abläuft, kann die thermodynamische Stabilität des Keims mit Hilfe der Differenz aus der freien Enthalpie des Clusters ΔG_c und der Summe der freien Enthalpien der einzelnen ungebundenen Atome ΔG_l (die sich zum Cluster zusammengelagert haben) bestimmt werden. Im Allgemeinen ist die freie Enthalpie des Clusters eine Funktion der Clustergröße i (Abb. 2.4), i ist hierbei die Anzahl der Atome im Cluster. $\Delta G_c(i)$ steigt bis zu einem Wert i^* , welcher als kritische Clustergröße bezeichnet wird an und fällt anschließend ab. Klassisch kann man diese Abhängigkeit mit Hilfe von Volumen- und Oberflächenbeiträgen beschreiben.

$$\Delta G_c(i) = -\Delta\mu \cdot i + \sigma \cdot \kappa \cdot i^{1-\frac{1}{d}} \quad (2.6)$$

Hierbei ist $\Delta\mu > 0$ das chemische Potential, σ die Grenzflächenenergie, κ ein Geometriefaktor ($\kappa \cdot i^{(1-1/d)}$ ist die Größe der Grenzfläche) und d die Dimension des Clusters (3...Volumen, 2...Fläche). Inseln mit $i < i^*$ sind mit einer positiven freien Enthalpie

^{*} Im Folgenden sind die Begriffe Cluster, Keim und Insel als gleichwertig anzusehen.

verbunden, insbesondere erhöht jedes sich anlagernde Atom die freie Enthalpie weiter. Nur für Inseln mit $i > i^*$ ist das weitere Wachstum mit einer Verringerung der freien Enthalpie verbunden, d.h. sie sind thermodynamisch stabil.

Eine einfache Kurvendiskussion liefert für die kritische Clustergröße den Ausdruck (2.8).

$$\frac{\partial(\Delta G_c(i))}{\partial i} = 0 \quad (2.7)$$

$$i^* = \left(\frac{\sigma \kappa}{\Delta \mu} \frac{d-1}{d} \right)^d \quad (2.8)$$

$$i^* = \sigma^d \cdot \left(\frac{\kappa}{\Delta \mu} \frac{d-1}{d} \right)^d$$

Hieraus folgt, dass die kritische Clustergröße mit der Oberflächen bzw. Grenzflächenenergie hoch der Dimensionalität des Clusters skaliert. Das heißt mit anderen Worten, eine Halbierung der Grenzflächenenergie führt, bei 3-dimensionaler Keimbildung, zu einer Reduzierung der kritischen Keimgröße auf ein Achtel des ursprünglichen Wertes. Es ist jedoch zu beachten, dass die Argumentation mit Oberflächen- und Volumenbeiträgen, bei typischen kritischen Clustergrößen ($i^* < 10$ Atome) an Grenzen stößt.

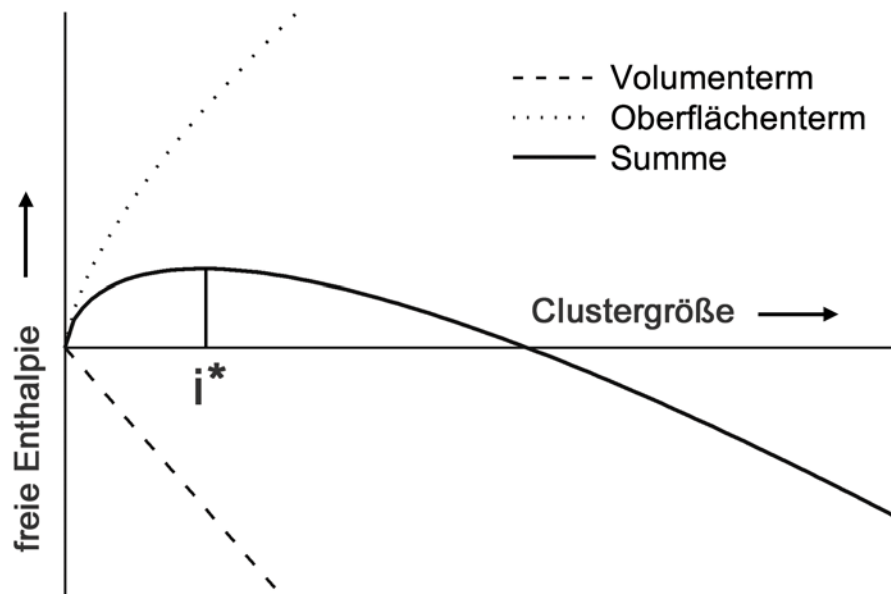


Abb. 2.4: Die Stabilität einer Inseln bzw. eines Clusters wird von Volumen- und Oberflächentermen bestimmt. Cluster, welche aus i^* Atomen bestehen werden als kritische Cluster bezeichnet. Cluster größer i^* sind thermodynamisch stabil.

Die Keimbildungsrate (Anzahl der pro Zeiteinheit gebildeten Inseln mit $i > i^*$) ist von der Übersättigung, d.h. der Abscheiderate und der Substrattemperatur, und dem Vorhandensein von bevorzugten Nukleationsstellen (Fehler und Störstellen) abhängig. Die Übersättigung

beschreibt bei der Schichtabscheidung das Verhältnis zwischen ankommendem Fluss und der Rückdesorption von der Probenoberfläche und kann für MBE-Prozesse extrem hohe Werte annehmen. Sie ist gleichzeitig ein Zeichen für die Entfernung vom thermodynamischen Gleichgewicht und macht die Grenzen von thermodynamischen, d.h. Gleichgewichtsargumenten, deutlich.

Kinetische Theorien^{3,4} für die Keimbildung und das Wachstum umgehen diese Einschränkungen. Sie modellieren die Vorgänge auf der Oberfläche mittels gekoppelter Differentialgleichungen für die Entwicklung der einzelnen Atome und Cluster. Die praktische Anwendbarkeit ist jedoch auf Grund der Vielzahl der möglichen Prozesse auf der Oberfläche beschränkt.

2.1.5 Wachstum

Wie bereits angedeutet hat die Substratoberfläche einen wesentlichen Einfluss auf die sich bildenden Inseln und Schichten. Bei einem kristallinen Substrat wird es im Normalfall zu gewissen Vorzugsorientierungen der wachsenden Inseln (bzw. Schichten) kommen. Hierbei werden Orientierungen bevorzugt, bei denen Schicht und Substrat besonders gut aufeinander passen. Treten in der wachsenden Schicht nur eine bzw. wenige Orientierungen auf spricht man von Epitaxie, wobei zwischen Homoepitaxie (Material A wächst auf Material A) und Heteroepitaxie (Material B wächst auf Material A) zu unterscheiden ist. Bei der Heteroepitaxie müssen Unterschiede in den Gitterkonstanten, diese führen zu Spannungen und Versetzungen in den Schichten, berücksichtigt werden. Weiterhin kommt es auf Grund von Symmetrien in den Kristallstrukturen von Substrat und Schicht häufig zur Domänenbildung. Hierbei ist die Orientierungsbeziehung zwischen der Insel A1 und dem Substrat B physikalisch identisch mit der von Insel A2 und dem Substrat B, jedoch sind die Inseln A1 und A2 zum Beispiel um 90° (typisch für kubische Substrate) zueinander gedreht und können nicht ohne eine verbleibende Grenzfläche zusammenwachsen.

Die Gleichung (2.6) gilt streng nur für einen Keim bzw. eine Insel in einer homogenen Matrix. Für das Schichtwachstum auf Substraten muss man den zweiten Term in eine Summe über die einzelnen Oberflächenbeiträge umwandeln. Bei der Heteroepitaxie treten drei unterschiedliche Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien auf ($\sigma_{\text{Substrat}} = \sigma_s$, $\sigma_{\text{Schicht}} = \sigma_f$ und $\sigma_{\text{Grenzfläche}} = \sigma_i$). Je nach Verhältnis dieser drei Größen werden drei Wachstumsmodi unterschieden (Abb. 2.5). Eine thermodynamische Diskussion dieser Wachstumsmodi findet sich bei E. Bauer²⁶. Der Volmer-Weber-Modus (Inselwachstum) tritt auf, wenn die Oberflächenenergie des Substrates kleiner als die Summe aus der Oberflächenenergie des Schichtmaterials und der Grenzflächenenergie zwischen Schicht und Substrat ist. Im

umgekehrten Fall kommt es zum Lagenwachstum (Frank-van-der-Merwe-Modus), wobei die durch unterschiedliche Gitterabstände verursachten Spannungen in der Schicht zu einem kombinierten Lagen-plus-Inselwachstum (Stranski-Krastanov-Modus) führen können.

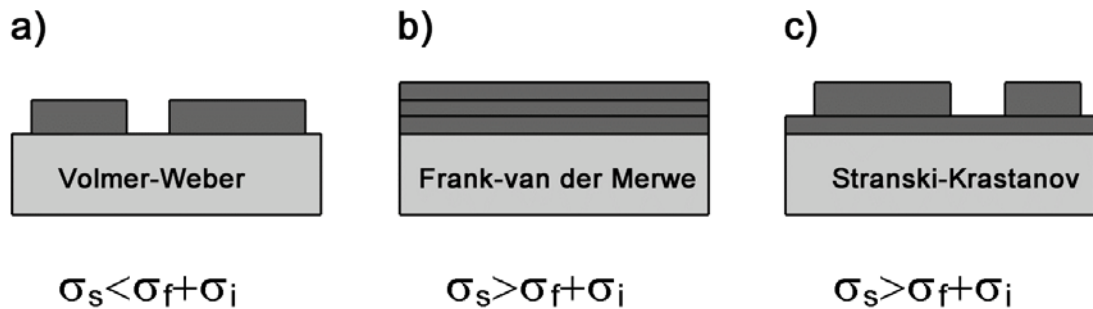


Abb. 2.5: Wachstumsmodi: a) Inselwachstum b) Lagenwachstum c) kombiniertes Lagen-plus-Inselwachstum

Die Grenzflächenenergie σ_i ist von der kristallographischen Orientierung der wachsenden Insel bzw. Schicht abhängig. Im Normalfall sind nur Orientierungen mit niedriger Grenzflächenenergie möglich, somit ist σ_i gegeben und nicht für eine Steuerung des Wachstumsmodus geeignet. Die Oberflächenenergien σ_s und σ_f können beispielsweise durch das Aufbringen einer Adsorbatschicht (surfactant) verändert werden. Streng genommen entsteht dadurch eine neue Oberfläche, aus der alten Oberfläche wird eine neue Grenzfläche. Ein Adsorbat, das sich selektiv nur an die Schicht bzw. nur an das Substrat bindet, könnte die Energiebilanz zu Gunsten eines anderen Wachstumsmodus verändern. Surfactants erfüllen diese Anforderung im Allgemeinen nicht, da sie sich sowohl an die Schicht als auch an das Substrat binden. Auch sie werden die effektiven Werte für die Oberflächenenergien σ_s^* und σ_f^* unterschiedlich beeinflussen, jedoch ist ein großer Einfluss auf die Energiebilanz nicht zu erwarten.

Betrachtet man die Wachstumsprozesse von der kinetischen Seite, so stellt man fest, dass Fragen nach der Beweglichkeit der Adatome auf der Oberfläche und danach ob und in welche Richtung ein Transport zwischen den Terrassen möglich ist (Abb. 2.6), wichtig werden. Das eine mögliche Extrem bildet dabei das reine Lagenwachstum. Hierbei muss die Barriere für die Diffusion wesentlich kleiner als die Barriere für die Nukleation (Keimbildung) sein. Adatome können weite Wege zurücklegen, um eine Stufenkante zu finden. Ist weiterhin das Überwinden von Stufenkanten in Richtung niedrigerer Terrassen kein Problem und der Einbau in eine existierende Kante leicht, so wird das Schichtwachstum lagenweise erfolgen. Unter weniger idealisierten Bedingungen, besonders wenn Barrieren den Transport von einer höheren Terrasse zu einer niedrigeren Terrasse behindern, kommt es zum simultanen Wachstum mehrerer Lagen, auch step-flow-Wachstum genannt.

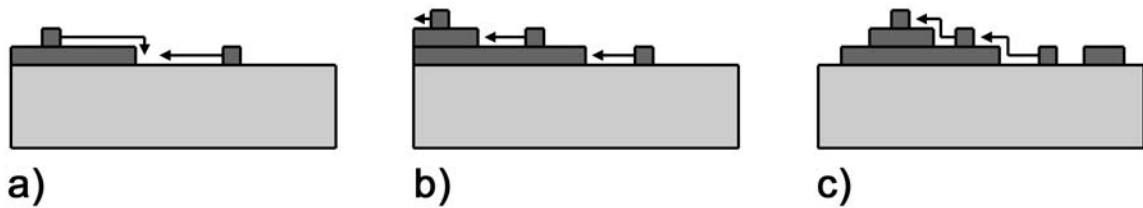


Abb. 2.6: Kinetik des Schichtwachstums: a) Layerwachstum ... es findet ein Transport von höheren zu niedrigeren Terrassen statt, b) step-flow-Wachstum ... die einzelnen Terrassen wachsen simultan ohne Transport zu höheren oder niedrigeren Terrassen und c) Inselwachstum ... es findet ein Transport von niedrigeren zu höheren Terrassen statt.

Inselwachstum ist dadurch gekennzeichnet, dass der Einbau von Adatomen in Stufenkanten erschwert ist. Ursachen dafür können zum Beispiel schwache Bindungen zwischen dem Substrat und den Atomen der Inselkante sein. Sind auf bereits existierenden 2-dimensionalen Inseln günstigere Bindungsmöglichkeiten gegeben, werden diese zu 3-dimensionalen Inseln anwachsen. Notwendig ist dafür ein merklicher Transport von tieferen Terrassen zu höheren Terrassen, d.h. ein Transport auf die „Inseloberfläche“. Will man das Inselwachstum unterbinden, so kann man die Beweglichkeit der Adatome verringern. Die klassische Methode ist die Absenkung der Substrattemperatur. Im Extremfall würde jegliche Diffusion unterbunden und die abgeschiedenen Atome würden an ihrem Auftreffpunkt verbleiben. Eine Erhöhung der Abscheiderate führt zu einer Erhöhung der Keimbildungsrate und vermindert ebenfalls den lateralen Transport. Diese beiden Ansätze führen zu homogenen Schichten, jedoch mit schlechterer kristalliner Qualität. Eine weitere Methode ist das Abscheiden auf Substrate, welche zuvor mit einer hohen Dichte von kleinen Inseln versehen wurden²⁷. Damit gibt es eine hohe Dichte von Anlagerungsplätzen. Jedoch ist man wieder beim alten Problem, sobald diese künstlichen Rauigkeiten von der Schicht überwachsen sind.

2.1.6 Bemerkungen zum Wachstum von Verbindungsschichten

Die bisherigen Ausführungen setzten voraus, dass keine Durchmischung und keine chemische Reaktion zwischen dem Schichtmaterial und dem Substrat stattfindet. Für viele Systeme besteht jedoch eine Triebkraft für die Bildung von Verbindungen (negative Bildungsenthalpie). Selbst wenn die Substrattemperatur zu gering für das Überwinden der systemspezifischen Reaktionsbarriere ist, kann es zur Bildung von amorphen Mischschichten kommen. Die Reaktion des Substrats mit dem Schichtmaterial führt zu einer Reihe von Effekten. Für die Bildung der Verbindung ist im Allgemeinen die Diffusion aller Reaktionspartner zu beachten. Es können sich unterschiedliche Verbindungen (Phasen)

bilden, unterschiedliche Phasen bedingen unterschiedlich starke Diffusionsströme. Weiterhin sind die Reaktionen häufig mit Volumenänderungen verbunden (Tabelle 2.1).

Silicid	Dicke (normiert auf die Metaldicke)				
	Metallschicht		Siliciumschicht		Silicidschicht
MnSi _{1,73}	1,00 nm	+	2,84 nm	→	2,73 nm
TiSi ₂	1,00 nm	+	2,22 nm	→	2,33 nm
NiSi ₂	1,00 nm	+	3,66 nm	→	3,59 nm

Tabelle 2.1: Beispiele für Volumenänderungen bei der Silicidbildung (Daten aus ⁸⁹⁾)

Die Verbindungsschichten können entsprechend den jeweiligen Volumina nicht nur auf dem Substrat, sondern auch in das Substrat hineinwachsen. Auch die Substrat-Atome können sich lateral zur Oberfläche bewegen, was Auswirkungen auf die Morphologie der sich bildenden Schichten haben kann. Das Wachstum von Verbindungsschichten ist weit komplexer als die einfache Schichtabscheidung in nicht reaktiven Systemen, viele Parameter haben einen Einfluss und die Trennung der Beiträge ist nur selten möglich.

Eine Möglichkeit zur Herstellung von Schichten der Verbindungen A_xB_y ist die Abscheidung von Material A auf ein Substrat B bei Raumtemperatur und die anschließende Temperung. Dieses Verfahren ist technologisch bedeutsam und daher gut untersucht. Hierbei bilden sich in Abhängigkeit von der Tempertemperatur unterschiedliche Phasen aus. Aus diesen als Festphasenreaktionen bezeichneten Experimenten wurden Größen wie die hauptsächlich diffundierende Komponente und die sich zuerst bildende Phase bestimmt. Da sich die Phasen entsprechend dem Konzentrationsgefälle nacheinander (bzw. auseinander) bilden sind die Differenzen in den Bildungsenthalpien häufig klein und damit die Nukleationsbarrieren entsprechend groß.

Bei der in dieser Arbeit verwendeten Reaktiven Abscheidung erfolgt die Abscheidung bei Temperaturen, die hoch genug für eine sofortige Reaktion des Materials A (des Metalls) mit dem Substrat B (dem Silicium) sind. Wiederum bestimmt die Temperatur, welche (Silicid-) Phase sich bildet, jedoch sind die Temperaturen häufig deutlich geringer als für die Bildung der entsprechenden Phasen mittels Festphasenreaktion. Die Ursache dafür ist, dass sich die Verbindungen direkt aus den Ausgangsstoffen bilden und damit eine größere Triebkraft für die Reaktion besteht. Gleichzeitig befindet sich das System immer auf der „Silicium-reichen“ Seite des Phasendiagramms.

Der für die Reaktion zum Silicid nötige Materialtransport ist dadurch gekennzeichnet, dass ständig Metall auf die Oberfläche nachgeliefert wird. Das Silicium wird vom Substrat bereitgestellt. Auch hier ist von Bedeutung, welche Komponente mobiler ist. Es zeigt sich, dass die Ergebnisse von Festphasenreaktionen weitestgehend übernommen werden können.

Jedoch ist speziell bei den hier untersuchten extrem dünnen Schichten auch die Diffusion des weniger mobilen Partners nicht zu vernachlässigen und anders als im Falle der Festphasenreaktion ist sowohl der vertikale als auch der laterale Transport von Bedeutung. Korngrenzen- und Oberflächendiffusion sind wichtige Transportwege für die Silicidbildung in den hier untersuchten Systemen.

2.2 Surfactants

Das surfactant-gesteuerte Wachstum ist ein relativ neues Konzept zur Beeinflussung des Schichtwachstums. In der Gruppe der surfactants finden sich so verschiedene Elemente wie As, Sb, Ga, In, Sn, Pb, Ag, H und O. Diese Aufzählung erhebt keinen Anspruch auf Vollständigkeit, sondern listet nur die in der Literatur besonders häufig zitierten Elemente auf. Für die Epitaxie von Halbleitern sind besonders die Elemente der 3. und 5. Hauptgruppe wichtig, wobei As und Sb von herausragender Bedeutung sind.

Eine Auswahl wichtiger Literatur ist in Tabelle 2.2 zusammengestellt. Aus Gründen der Übersichtlichkeit wurde die Literatur zu Verbindungshalbleitern und zu selten untersuchten Systemen nicht mit aufgenommen. Auch für die Metallepitaxie werden nur Beispiele zitiert.

Literatur zum surfactant-gesteuerten Wachstum (Auswahl)		Quelle
erste Veröffentlichung 1989 [Ge-Epitaxie auf Si(001)-As]		2
Überblicksartikel bzw. Artikel über mehrere surfactants	surfactants und Halbleiter	28, 29, 30, 31, 32
	surfactants und Metalle	33
Theoretische Arbeiten		34, 35, 36, 37, 38, 39, 40, 41, 42, 43, 44, 45, 46, 47
Ge-Epitaxie auf Si	As als surfactant	2, 48
	Sb als surfactant	49, 50, 51, 52, 53, 54
	Bi als surfactant	55, 56
	H als surfactant	57, 58
	Ga als surfactant	59
	Pb als surfactant	60
surfactants in der Metallepitaxie		61, 62, 63, 64
surfactants in der Si-Homoepitaxie		65, 66, 67, 68
Sb auf Si(001)		10, 11, 12, 13, 14, 15, 16, 17, 18, 19, 21, 23, 25

surfactants und Silicide (Quellen die sich nur indirekt auf surfactants beziehen sind in Klammern gesetzt)	Mn – Silicid	(86), 87
	Ti – Silicid	(100, 101, 102, 103)
	Ni – Silicid	(114, 115)
in dieser Arbeit nicht untersuchte surfactant-Silicid-Systeme	Co – Silicid	76
	Fe – Silicid	77
im Rahmen dieser Arbeit entstandene Veröffentlichungen	MnSi _{1,73} auf Si(001)-Sb	69, 70
	MnSi _{1,73} , TiSi ₂ , NiSi ₂ auf Si(001)-Sb	71
	TiSi ₂ auf Si(001)-Sb	72

Tabelle 2.2: Literatursauswahl zum surfactant-gesteuerten Wachstum

2.2.1 Bedeutung und Herkunft des Begriffes surfactant

Der Begriff surfactant ist eine Zusammensetzung aus den englischen Wörtern **surface active agent** [... oberflächen-aktive Substanz] und bezeichnet im Allgemeinen Stoffe, die die Oberflächenspannung von Flüssigkeiten herabsetzen. Im Zusammenhang mit epitaktischen Wachstumsprozessen versteht man unter surfactant eine Fremdatomschicht auf einem Substrat im Dickenbereich von 0...3 Monolagen (ML). Dabei hat das surfactant die Funktion den Wachstumsmodus von einem Material A auf dem Substrat B (aber auch A auf A) zu ändern. M. Copel und Mitarbeiter² zeigten in einer 1989 erschienenen Arbeit, dass eine ML As den Wachstumsmodus von Ge auf Si(001) vom Stranski-Krastanov-Typ zum Frank-van-der-Merwe-Typ ändert. In Analogie zu der Benetzungswirkung von „klassischen“ surfactants verwendeten sie auch hierfür den Begriff surfactant. Obwohl auch schon vor dieser Veröffentlichung bekannt war, dass „Verunreinigungen“ einen starken Einfluss auf Schichtwachstumsprozesse haben, löste erst diese Arbeit systematische Untersuchungen zur Steuerung des Schichtwachstums mittels Monolagen von Fremdatomen aus. In vielen Arbeiten wurde der Begriff surfactant auch allgemeiner, für Fremdatomschichten die in einem Systeme den Wachstumsprozess verändern, dabei aber nicht notwendigerweise zu einer Änderung des Wachstumsmodus führen, verwendet. Die Mehrheit der verfügbaren Literatur beschäftigt sich mit der Metallepitaxie und der Halbleiterepitaxie. Vor allen die surfactant-gesteuerte Ge-Epitaxie auf Silicium wurde intensiv untersucht. Hierbei zeigte sich, dass besonders die surfactants As und Sb für die Unterdrückung des 3-dimensionalen Inselwachstums von Ge auf Si-Substraten geeignet

sind. Antimon wird ebenfalls in der Homoepitaxie von Ag auf Ag(111) eingesetzt⁶⁴ und unterbindet auch dort das 3-dimensionale Inselwachstum. Weiterhin gelingt es mit Hilfe des surfactant Sb die Grenzflächenstrukturen von $\text{Si} | \text{Si}_{1-x}\text{C}_x | \text{Si} | \text{Si}_{1-x}\text{C}_x | \dots$ Multilagen⁷³ zu verbessern.

Obwohl in den vergangenen Jahren zahlreiche experimentelle und theoretische Arbeiten zu surfactants durchgeführt wurden, existiert bisher keine einheitliche theoretische Beschreibung der beim surfactant-gesteuerten Wachstum ablaufenden Vorgänge. Dies liegt zum Teil an der Komplexität der einzelnen Systeme aber auch an der Vielfalt der Systeme bei denen surfactant-Effekte beobachtet wurden. Im Folgenden wird ein Überblick über die diskutierten Theorien gegeben, wobei das Modellsystem der Ge-Epitaxie auf Si als Diskussionsgrundlage dient. Auf die Besonderheiten des hier untersuchten Falles des Wachstums von Siliciden auf Si(001) unter dem Einfluss des surfactant Sb wird nachfolgend eingegangen.

2.2.2 Allgemeine Konzepte

Für die Modellierung der surfactant-Wirkung sind sowohl thermodynamische⁴⁰ als auch kinetische³⁴ Argumente wichtig. Das surfactant wird vor der Abscheidung der eigentlichen Schicht auf das Substrat aufgebracht und soll während des Schichtwachstums nicht in die Grenzfläche Schicht | Substrat bzw. in die Schicht eingebaut werden. Für eine effektive Oberflächensegregation ist es notwendig, dass das surfactant die Oberflächenenergie sowohl für das Substrat als auch für die darauf wachsende Schicht verringert. Damit ist die jeweilige Oberfläche die thermodynamisch bevorzugte Position für das surfactant.

Das surfactant auf der Oberfläche verändert die Energiebilanz bei der Keimbildung. Aus der klassischen Nukleationstheorie (siehe auch 2.1.4) folgt eine geringere kritische Keimgröße. Weiterhin verringert das surfactant die Oberflächenenergie der wachsenden Schicht (σ_f), aber auch die des Substrates (σ_s). Der Betrag der Grenzflächenenergie (σ_i) Substrat | Schicht wird nicht verändert, solange sich nicht auch die kristallographische Orientierung der Schicht ändert. Ohne eine genaue Kenntnis der Oberflächen- bzw. Grenzflächenenergien und der Größen der jeweiligen (Grenz-)Flächen ist nicht vorhersagbar, ob sich die Energiebilanz zu Gunsten eines anderen Wachstumsmodus ändert (siehe auch 2.1.5). Jedoch steigt bei verringerten effektiven σ_s^* und σ_f^* Werten der Einfluss des Beitrags der Grenzflächenenergie. Die Beiträge der verringerten Oberflächenenergien sind unabhängig von der Schichtdicke. Die bei der Heteroepitaxie nahezu unvermeidbare Schichtspannung wächst jedoch mit steigender Schichtdicke. Somit kann die Oberflächenenergie allein nicht für die bei der Ge-Epitaxie auf Si(001)-As beobachteten Änderung des Wachstumsmodus,

vom Stranski-Krastanov-Typ zum Frank-van-der-Merwe-Typ, verantwortlich sein. Eine Spannungsrelaxierung durch die Bildung von Versetzungen ist notwendig um die wachsende Schicht zu stabilisieren.

Die meisten Veröffentlichungen gehen davon aus, dass die Wirkung der surfactants im Wesentlichen durch kinetische Prozesse bestimmt ist. Begründet wird das unter anderem mit der Tatsache, dass Wachstumsprozesse nicht im Gleichgewicht ablaufen und der Beobachtung, dass zu hohe Wachstumstemperaturen auch mit surfactant zum Inselwachstum führen ⁵⁴.

Für die Diskussion der Prozesse auf der effektiven Substratoberfläche wird im Folgenden von einer surfactant-Bedeckung von einer Monolage ausgegangen. Das ist der typische Wert in der Literatur zur Halbleiterepitaxie, aber auch für die in der vorliegenden Arbeit durchgeführten Experimente. Da natürlich keine kompletten Monolagen (Schichtmaterial ↔ surfactant) ihre Positionen wechseln, muss man die Bewegung von kleinen Einheiten (Adatome, Dimere, usw.) auf der surfactant-Oberfläche betrachten (Abb. 2.7).

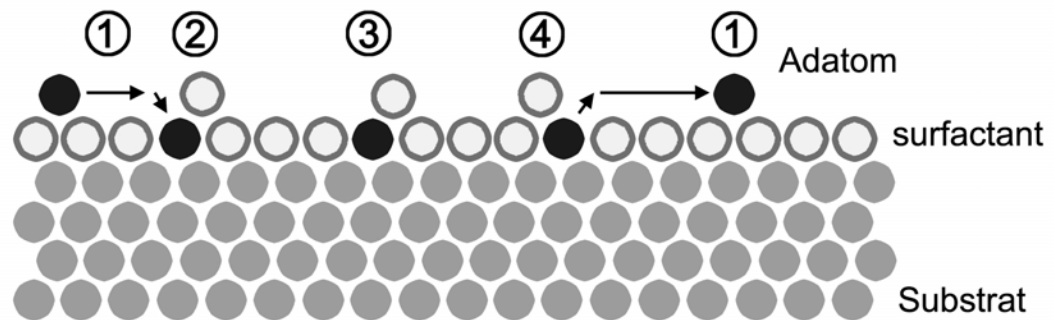


Abb. 2.7: Wichtige Prozesse für ein Adatom auf einer surfactant-terminierten Oberfläche: 1. Diffusion, 2. Platzwechsel mit surfactant, 3. Bindung unter der surfactant-Schicht und 4. Wiederauftauchen auf die Oberfläche.

Dabei sind die folgenden Prozesse und die damit verbundenen Energiebarrieren wichtig:

- Diffusion der Adatome auf der surfactant-Oberfläche mit der Aktivierungsenergie E_D ,
- Platzwechsel (exchange) mit dem surfactant und Einbau in „subsurface“-Plätze mit der Aktivierungsenergie E_X ,
- Bindung in den Plätzen unter der surfactant-Oberfläche mit der Bindungsenergie E_B ,
- Rückkehr (re-exchange) auf die Oberfläche mit der Aktivierungsenergie E_{RX} .

In Tabelle 2.3 und in Tabelle 2.4 sind Beispiele für die entsprechenden Größen aus unterschiedlichen Veröffentlichungen zusammengestellt.

	Ge auf Si(111)-surfactant ³⁴				4. Hauptgruppe auf Si(111)-As ³²			Ge auf Si(111)-Sb ²⁸
	Ga	Sb	As	ohne	Si	Ge	Sn	
E_D / eV	0,85	0,7	0,35	0,75	0,25	0,25	0,23	0,5
E_X / eV	1,0	0,3	0,2	-	0,27	0,71	-	0,8
E_B / eV	0,3	0,45	0,3	-	0,8	0,20	- 0,44	-
E_{RX} / eV	1,3	1,15	0,55	-	1,07	0,91	-	1,6

Tabelle 2.3: Energiebarrieren für die Diffusion (E_D) und den Austausch (E_X) sowie Bindungsenergie (E_B) und Barriere für das Wiederauftauchen (E_{RX}) auf die surfactant-Oberfläche für Si(111) aus verschiedenen Veröffentlichungen

Wie bereits ausgeführt sind Halbleiteroberflächen in der Regel rekonstruiert und weisen freie Bindungen auf. Surfactants aus der 5. Hauptgruppe (z.B. As und Sb) können durch ihre 5fach Valenz die Si-Oberfläche sehr effektiv passivieren (siehe auch 2.1.2). Es ist naheliegend, dass die Aktivierungsenergie für die Diffusion auf einer passivierten Oberfläche geringer als auf der ursprünglichen Oberfläche ist. Tatsächlich konnten theoretische Berechnungen ³⁸ für die Diffusion von Ge auf Si(001)-As (Tabelle 2.4), aber auch für einige andere System (Tabelle 2.3) dies bestätigen.

	E_D^{\parallel} (parallel zu Dimerreihen)	E_D^{\perp} (senkrecht zu Dimerreihen)
Ge auf Si(001)(2x1)	0,6 eV ^{74, 75}	1,0 eV ⁷⁴
Ge auf Si(001)(2x1)-As	0,4 eV ³⁸	0,5 eV ³⁸

Tabelle 2.4: Diffusionsbarrieren für Ge auf Si(001) und Si(001)-As

Die Diffusion von Ge auf der Oberfläche Si(001)(2x1)-As ist nicht nur mit einer geringeren Aktivierungsenergie verbunden, sondern sie ist auch weniger stark von der Richtung abhängig, d.h. der Unterschied in der Diffusion parallel (\parallel) und senkrecht (\perp) zu den Dimerreihen ist geringer. Allerdings ist anzumerken, dass die Werte für die Aktivierungsenergien aus unterschiedlichen Veröffentlichungen zusammengestellt wurden. Auch ist die Übertragbarkeit auf andere Systeme nicht gesichert, jedoch sind die Ergebnisse als ein Hinweis auf generell niedrigere Energiebarrieren für die Diffusion auf ungestörten passivierten Oberflächen zu sehen. Als Ausnahme existiert für Ge auf Si(111)-Ga (Tabelle 2.3) eine leicht erhöhte Diffusionsbarriere. Dieses Ergebnis einer theoretischen Untersuchung erklärt auch den experimentellen Befund von B. Voigtländer ³¹ von nahezu gleichen Diffusionslängen für Si auf Si(111) und Si(111)-Ga und scheint somit kein Artefakt von unzulässigen Modellannahmen zu sein.

Experimentell wurde bei der Verwendung von surfactants häufig eine erhöhte Inseldichte beobachtet ³¹. Eine Erklärung dieser Beobachtung ist mit zwei unterschiedlichen Ansätzen möglich:

1. Schneller Platzwechsel

Dieser Ansatz wird von der Mehrheit der Autoren zur surfactant-Literatur bevorzugt. Er geht davon aus, dass die Barriere für den Platzwechsel surfactant \leftrightarrow Adatom kleiner als die Barriere für die Diffusion ist. Weiterhin muss die Barriere für den Rückaustausch wesentlich größer als für den Austausch sein. Unter diesen Bedingungen wird ein auf der Oberfläche befindliches Schicht-Atom sehr schnell unter der surfactant-Oberfläche eingebaut und ein Wiederauftauchen ist unwahrscheinlich. Nimmt man weiterhin an, dass die Beweglichkeit des neu eingebauten Atoms unter der surfactant-Oberfläche gering ist, kann dies die experimentell gefundenen hohen Inseldichten erklären.

Schwierigkeiten bestehen bei diesem Modell darin, dass für den Platzwechsel surfactant \leftrightarrow Adatom chemische Bindungen gebrochen werden müssen. Dafür sind Aktivierungsenergien erforderlich, die mindestens in der Größenordnung der Diffusionsenergien liegen sollten. Es wurden verschiedene Modelle entwickelt um den Platzwechsel zu erklären. Die häufig von theoretischen Berechnungen gestützten Untersuchungen ergaben teilweise überraschend niedrige Barrieren für den Platzwechsel eines einzelnen Adatoms^{36, 37, 46, 67}, oder arbeiten mit komplizierteren Dimer-Dimer-Wechselwirkungen^{48, (38), 36, 37}, um die Substrat-surfactant-Bindungen entsprechend zu schwächen, da isolierte Dimere auf der surfactant-Oberfläche sehr stabil sein können^{36, 37}.

2. Passivierung von Stufenkanten

Dieser Ansatz wird unter anderen von E. Kaxiras und D. Kandel²⁸ vertreten und geht davon aus, dass die Stufenkanten auf dem Substrat wesentlich für den surfactant-Effekt sind. Sie zeigen mittels kinetischer Monte-Carlo-Simulationen, dass die Höhen der Barrieren für die Diffusion und den (Rück-) Austausch nicht so wichtig sind, wie die Frage ob das surfactant Stufenkanten passivieren kann. Weiterhin gehen sie davon aus, dass Adatome weite Wege auf der Oberfläche zurücklegen können, da bei den häufig sehr niedrigen Abscheideraten auch ein Rückaustausch auf die surfactant-Oberfläche möglich ist. Sie schlagen eine Trennung der surfactants in zwei Gruppen vor. Die erste Gruppe ist auf Grund ihrer chemischen Natur in der Lage Stufenkanten zu passivieren (z.B. As, Sb auf Silicium). Dies hat zur Folge, dass die sich auf der surfactant-Oberfläche bewegend Adatome diese passivierten Stufenkanten nicht „sehen“ können. Damit stellen sie keine Senken dar und es bilden sich verstärkt Inseln auf den Terrassen. Die zweite Gruppe von surfactants ist nicht in der Lage Stufenkanten zu passivieren. Bei diesen führen die großen Diffusionslängen der Adatome auf der surfactant-Oberfläche dazu, dass diese Stufenkanten erreichen und dort eingebaut werden. Damit kommt es zu Ausbildung eines step-flow-Wachstums. Experimentell³¹ wurde diese Form des Wachstums bei der Si-Homoepitaxie auf Indium-

terminiertem Si(111) gefunden, jedoch ist nicht ohne weiteres ersichtlich, weshalb Indium nicht in der Lage sein sollte Stufenkanten zu passivieren, da es als Element der 3. Hauptgruppe ähnlich wie die Elemente der 5. Hauptgruppe drei Bindungen ausbilden kann.

Unabhängig davon, ob Stufenkanten passiviert werden, haben auch andere Autoren versucht die surfactants in zwei Gruppen zu ordnen. J. Massies und Mitarbeiter³⁰ schlagen eine Einteilung in reaktive und nicht-reaktive surfactants vor, je nachdem ob sich das surfactant auf Substitutionsplätze (substitutional sites) oder Zwischengitterplätze (interstitial sites) der Oberfläche anlagert. Andere Einteilungen³¹ unterscheiden die surfactants nach den Hauptgruppen im Periodensystem der Elemente, wobei sich die Elemente der 3. und 4. Gruppe ähnlich verhalten und sich die Elemente der 5. und 6. Hauptgruppe zusammenfassen lassen. Hintergrund für all diese Versuche ist die experimentelle Beobachtung, dass sich die surfactants sehr unterschiedlich verhalten können. In einigen Systemen verringern sie die Inseldichte, was meist als Erhöhung der Diffusionslängen gewertet wird. Dies kann bei der Homoepitaxie von Vorteil sein. In anderen Systemen führen surfactants zu erhöhten Inseldichten. Diese erhöhte Inseldichte wird normalerweise als verringerte effektive Diffusionslänge interpretiert. Eine hohe Dichte kleiner (2-dimensionaler) Inseln ist für die Heteroepitaxie von Vorteil. Sie unterbindet den für das 3-dimensionale Inselwachstum notwendigen Materialtransport⁴².

Zusammenfassend kann man sagen, dass zum jetzigen Zeitpunkt kein Modell existiert, welches alle Aspekte des surfactant-gesteuerten Wachstums zufriedenstellend beschreibt. Häufig sind die Modellannahmen zu idealisiert. Selten oder nie werden Effekte wie Spannungen in der Oberfläche und den wachsenden Schichten, die gestörte surfactant-Oberflächenstruktur (z.B. Sb auf Si(001)), die chemische Passivierung der Oberfläche und die Bildung von Versetzungen modelliert. Deshalb sind die Ergebnisse für ein System nur mit Vorsicht auf ein anderes zu übertragen. Generell scheint für die Heteroepitaxie wichtig zu sein, dass eine hohe Dichte 2-dimensionaler Inseln entsteht. Dies kann durch eine geringe effektive Diffusionslänge und/oder die Passivierung von Stufenkanten geschehen. Damit wird das Wachstum von makroskopischen 3-dimensionalen Inseln unterdrückt.

2.2.3 Surfactants und Silicide

Das Wachstum von Siliciden auf Si-Substraten ist wesentlich komplexer als die Epitaxie von Germanium auf Silicium. Silicide sind Verbindungen, Reaktionen mit dem Substrat sind möglich, die Gitterabstände und Kristallstrukturen unterscheiden sich meist erheblich und nur wenige Silicide wachsen einkristallin epitaktisch auf Si-Substraten.

Es finden sich daher nur wenige Untersuchungen zum surfactant-gesteuerten Wachstum von Siliciden in der Literatur (siehe auch Tabelle 2.2). Es existieren einige Arbeiten zum Wachstum von MnSi und $\text{MnSi}_{1,73}$ auf Si(111) unter einem ständigen Sb-Fluss. Zum Wachstum von Titansiliciden unter surfactant-Einfluss existiert eine theoretische Arbeit über die Adsorption von Ti auf H-terminiertem Si(001). Weiterhin gibt es eine Untersuchung zur Silicidbildung von Ti-Si(Sb)-Mischschichten und Arbeiten über den Einfluss von Dotierstoffen (Sb, As und P) auf die Titandisilicidbildung. Für das Nickel-System gibt es mehrere Arbeiten zur Wechselwirkung von Ni mit H-terminiertem Si(001)-Substraten, wobei das bekannte Phänomen der „vacancy lines“ eine Rolle spielt. Die Literatur zu diesen, in der vorliegenden Arbeit untersuchten, Siliciden wird ausführlich im Kapitel 2.3 diskutiert werden.

Des Weiteren finden sich zwei Artikel zu Siliciden, welche nicht in dieser Arbeit untersucht wurden. Der erste ⁷⁶ beschäftigt sich mit dem Wachstum von CoSi_2 auf Si(001)-As. Eine ML As wurde vor dem Beginn der Koabscheidung* von Si und Co auf ein Si(001)-Substrat aufgebracht. Die Substrattemperatur betrug 500°C. STM-Untersuchungen ergaben eine deutliche Zunahme der Inseldichte und darausfolgend eine Abnahme der Schichtrauigkeit. Als Erklärungsansatz wird eine Abnahme der Oberflächendiffusion des Si und des Co in Anwesenheit des surfactant As angenommen. Der zweite Artikel ⁷⁷ behandelt das Wachstum von FeSi und $\beta\text{-FeSi}_2$ durch Reaktive Abscheidung unter einem ständigen Sb-Fluss und stammt von derselben Arbeitsgruppe, die auch das System Sb-Mn-Si (Kapitel 2.3.1) untersuchte. In einem Temperaturbereich von 650°C-700°C beobachteten die Autoren eine Verbesserung der Epitaxie von $\beta\text{-FeSi}_2$ auf Si(111). Ebenfalls wurde eine Verbesserung der Schichtqualität für FeSi auf Si(111), jedoch nicht für FeSi auf Si(001) gezeigt. Für die Herstellung der FeSi-Schichten betrug die Substrattemperatur 450°C. Als Erklärungsansatz wird auf die Bildung von Fe-Sb-Vorläuferphasen hingewiesen. Es ist jedoch zu beachten, dass diese Proben mit einem sehr hohen Sb-Fluss (bis zum 100fachen der Fe-Rate) hergestellt wurden, dies ist für surfactant-Experimente ein unübliches Vorgehen.

Eine vergleichende Betrachtung der Literatur zum Thema „surfactant und Silicide“ ist schwierig, da häufig recht unterschiedliche Präparationsbedingungen verwendet wurden. Neben der „normalen“ surfactant-Wirkung, der Einflussnahme auf die Diffusion an der Oberfläche und der Verringerung der Oberflächenenergie ist in diesem reaktiven System auch die chemische Passivierung der Si-Oberfläche und die mögliche Einflussnahme auf die

* Die Koabscheidung, besser Reaktive Koabscheidung, bezeichnet ein Verfahren bei dem mindestens zwei Elemente gleichzeitig auf das Substrat abgeschieden werden. Die Substrattemperatur ist erhöht, um eine chemische Reaktion und kristallines Wachstum zu ermöglichen.

Silicidreaktion wichtig. Somit ergeben sich folgende Ansatzpunkte für eine Beeinflussung des Silicidwachstums durch das surfactant:

- Die Diffusion des Metalls und des Siliciums auf der surfactant-Oberfläche,
- Die Diffusion des Metalls und des Siliciums durch die surfactant-Oberfläche,
- Die durch das surfactant veränderte Umgebung bei der Keimbildung,
- Die Silicidreaktion an der effektiven Probenoberfläche.

Zusätzlich sind Einflussnahmen möglich, die für ein surfactant eigentlich nicht erwünscht sind. Dazu gehören der Einbau in die wachsende Schicht und damit die Änderung der elektronischen Struktur und der geometrischen Gitterparameter, sowie die Segregation an innere Grenzflächen, was beispielsweise zu einer Blockierung von Diffusionswegen führen kann.

2.3 Silicide

Die Verbindungen von Metallen mit Silicium werden als Silicide bezeichnet. Für die einzelnen Metall-Silicium-Systeme gibt es meist mehrere stabile Phasen, welche man den binären Phasendiagrammen entnehmen kann. Einige der Silicidphasen (z.B. TiSi_2) sind polymorph, d.h. sie können in unterschiedlichen Kristallstrukturen auftreten. Weiterhin sind auch amorphe Phasen^{*} und metastabile kristalline Phasen unter bestimmten Bedingungen möglich.

In dieser Arbeit werden die Silicide der Übergangsmetalle Mn, Ti und Ni untersucht. Bei der Herstellung von Silicidschichten auf Si-Substraten wird sich, genügend hohe Temperaturen vorausgesetzt, immer die siliciumreichste stabile Endphase ausbilden. Diese ist für alle Übergangsmetalle der vierten Periode die Disilicidphase. Eine Ausnahmen bilden die Höheren Mangansilicide mit einem Mn:Si Verhältnis von etwa 1:1,73 (Kapitel 2.3.1). Soweit möglich wird sich die folgende Diskussion auf die Disilicide konzentrieren, wenn nötig wird kurz auf die Monosilicide eingegangen.

2.3.1 Mangan-Silicide

Die Mangansilicide sind eine höchst komplexe Materialklasse und haben überraschend vielfältige Eigenschaften. Die metallreichen Mangansilicide Mn_mSi_n mit $n/m < 1$ spielen für diese Arbeit keine Rolle. Die Monosilicidphase wird in der weiter unten folgenden Diskussion der surfactant-Literatur von Bedeutung sein und wird ansonsten auf Grund

^{*} Die Bildung von amorphen Zwischenschichten wurde erstmalig 1983 bei Metall|Metall-Kontakten beobachtet¹³⁰. Später wurde dieser Effekt auch bei der Festphasenreaktion von Si mit Metallen wie z.B. Ti, Zr, Hf, V, Nb, Ni, Pt und Rh beobachtet. (siehe auch Anhang B)

magnetischer Eigenschaften untersucht. In den hier beschriebenen Experimenten wurden nur die halbleitenden Höheren Mangansilicide nachgewiesen. Unter den Höheren Mangansiliciden (HMS) werden alle Mn_mSi_n Verbindungen mit $n/m \approx 1,73$ zusammengefasst. Diese Phasen stellen die siliciumreichsten Mangan-Silicium-Verbindungen dar. Es ist umstritten, ob man die verschiedenen, aus Röntgenmessungen geschlossenen, HMS-Phasen (Mn_4Si_7 , $\text{Mn}_{11}\text{Si}_{19}$, $\text{Mn}_{15}\text{Si}_{26}$ und $\text{Mn}_{27}\text{Si}_{47}$) als eigenständige Phasen oder als lokale Ausprägungen einer HMS-Struktur, bestehend aus zwei inkommensurablen Untergittern, auffassen soll⁷⁸. Eine Aufklärung dieses Sachverhaltes ist nicht Gegenstand dieser Arbeit. Im Folgenden wird für alle HMS die Bezeichnung $\text{MnSi}_{1,73}$ verwendet und für die Indizierung von Beugungsbildern und Epitaxiebeziehungen die Struktur von Mn_4Si_7 angenommen. Alle HMS-Phasen haben eine sehr ähnliche Kristallstruktur (Abb. 2.8). Sie setzen sich aus tetragonalen Mn-Untergittern, in die eine Siliciumhelix eingepasst ist, zusammen.

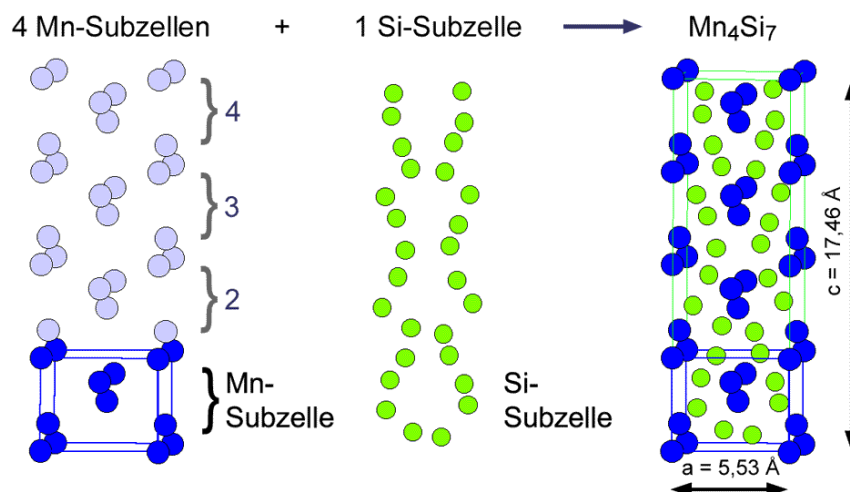


Abb. 2.8: Mn_4Si_7 ist der einfachste Vertreter der HMS. Wie auch bei allen anderen HMS-Phasen besteht die Struktur aus tetragonalen Mn-Subgittern in welche eine Si-Doppelhelix eingepasst ist (Strukturdaten aus⁷⁹).

Die HMS sind jedoch weniger exotisch als man annehmen möchte, so existieren auch andere Verbindungen z.B. $\text{V}_{17}\text{Ge}_{31}$, $\text{Mo}_{13}\text{Ge}_{23}$ und Ru_2Sn_3 in dieser auch als „chimney ladder“ oder Nowotny-Phase bezeichneten Struktur⁸⁰. Auf Grund von strukturellen Parallelen zur TiSi_2 -Prototyp-Struktur und dem im Vergleich dazu reduzierten Si-Anteil ist auch die Bezeichnung Defekt- TiSi_2 -Struktur in der Literatur zu finden.

Zum Wachstum der HMS auf Si-Substraten

Es existieren nur wenige Arbeiten über das Wachstum der HMS auf Si-Substraten^{81, 82}. So sind keine Markerexperimente bekannt, welche zeigen könnten, ob die Diffusion des Mn oder die des Si das Wachstum der HMS dominiert. Die Tatsache, dass in den HMS sowohl

Mn als auch Si relativ unabhängige Untergitter besetzen, spricht für einen Beitrag von beiden^{83,84}.

S. Teichert und Mitarbeiter⁸¹ berichten über die Reaktive Abscheidung von 18 nm Mn auf Si(001) bei Substrattemperaturen von 400°C-750°C. Es wurde für alle Temperaturen nur die MnSi_{1,73}-Phase nachgewiesen. Für Abscheidetemperaturen über 550°C reißen die HMS-Schichten auf und es bilden sich Inseln. Diese Inseln zeigen eine starke Tendenz zur Ausrichtung entlang der <110>Si-Richtungen.

Interessant ist auch die Veröffentlichung von T. Nagoa und Mitarbeitern⁸⁵. Darin werden RHEED- und STM-Untersuchungen zum Wachstum von Mangansilicidinseln auf Si(111) beschrieben. Bei Raumtemperatur abgeschiedene Mn-Schichten im ML-Bereich wurden bei Temperaturen bis etwa 500°C getempert. Die entstandenen Silicidinseln wurden mit folgendem Modell erklärt: Die Temperaturerhöhung bewirkt die Bildung von Mn-Clustern, welche sich über die Si(111)-Oberfläche bewegen können. An Störungen und Si-Stufenkanten beginnen die größeren Mn-Cluster die Silicidreaktion und verbrauchen dabei die Si-Oberflächenschicht von angrenzenden Terrassen. Weiterhin beschreiben die Autoren gleiche Experimente auf Au- und Ag-terminierten Si(111). Die Oberfläche Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Ag erweist sich als relativ stabil gegen eine Silicidbildung und es werden weite Diffusionswege für das Mn festgestellt. Auf der Oberfläche Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Au wird eine unterdrückte Mn-Diffusion gefunden und dies mit der stark gestörten Struktur von Si(111)($\sqrt{3}\times\sqrt{3}$)-Au erklärt. Auf der von Störungen weitgehend freien Oberfläche Si(111)(6x6)-Au wird wiederum eine hohe Diffusion, jedoch eine vollständige Unterdrückung der Silicidbildung gefunden. Auch wenn diese Veröffentlichung noch nicht direkt der surfactant-Literatur zuzuordnen ist, zeigt sie, dass Mn auf der Si(111)-Oberfläche sehr beweglich ist und die Beweglichkeit mit Hilfe von Fremdatomschichten beeinflusst werden kann.

Surfactants und Mangan-Silicide

Es existieren mehrere Veröffentlichungen^{86,87} von Arbeitsgruppen an der Shizuoka Universität und der Universität von Tokio in Japan, die sich mit dem Sb-Mn-Si-System befassen. Ausgangspunkt ist das ferromagnetische MnSb. Bei der Koabscheidung von Mn und Sb auf Silicium bildet sich an der Grenzfläche zwischen MnSb und Silicium eine dünne MnSi-Zwischenschicht aus. Erhöht man die Substrattemperatur bei der Abscheidung von 300°C auf 350°C wird die Bildung von MnSi bevorzugt. Die Grenzfläche zwischen MnSi und Si wird bei den so hergestellten Proben von einer 3 ML dicken Sb-Mn-Sb-Struktur bestimmt. Die Autoren schreiben, dass dieses spezielle Interface das epitaktische Wachstum des MnSi auf Si(111) fördert. Weiterhin berichten sie über das Wachstum von MnSi_{1,73} auf

Si(111), unter einem ständigen Sb-Fluss bei Substrattemperaturen von 500°C, ohne jedoch Details über Grenzflächen und Wachstumsmechanismen zu liefern. Alle untersuchten Proben wurden mit einem Sb:Mn Ratenverhältnis von 10:1 hergestellt. Dies ist für surfactant-Experimente ein ungewöhnlich hoher Wert, auch widerspricht der Einbau von 2 ML Sb in die Grenzfläche MnSi | Si(111) den Anforderungen an ein surfactant.

2.3.2 Titan-Silicide

Die metallreichen Titansilicide und das Titanmonosilicid spielen in der Literatur und auch in dieser Arbeit nur eine untergeordnete Rolle. Dafür zählt das Titandisilicid zu einem der technologisch wichtigsten Silicide⁸⁸. Es hat lange Zeit in der Mikroelektronik eine sehr große Bedeutung gehabt. Jedoch wird es zunehmend von anderen Siliciden ersetzt, da es sich bei den heute üblichen Strukturgrößen nur schwer in die niederohmige C54-Phase überführen lässt.

Das TiSi_2 kann in zwei unterschiedlichen Kristallstrukturen⁸⁹ auftreten. Die C49-Phase (Abb. 2.9) ist orthorhombisch basiszentriert (Raumgruppe Cmc₂) und hat einen spezifischen Widerstand von etwa 60 $\mu\Omega\text{cm}$. Sie ist metastabil bezüglich der Umwandlung in die Hochtemperaturphase C54. Festphasenreaktionen zwischen Titan und Silicium führen immer zuerst zur Bildung von C49- TiSi_2 . Tempertemperaturen über 750°C sind für eine Umwandlung in die C54-Phase erforderlich. Diese Phase (Abb. 2.9) ist orthorhombisch flächenzentriert (Raumgruppe Fddd) und hat einen spezifischen Widerstand von etwa 15 $\mu\Omega\text{cm}$. Die thermodynamische Triebkraft für die Umwandlung von C49 nach C54 ist sehr gering⁹⁰. Untersuchungen⁹¹ haben ergeben, dass 3fach-Korngrenzen die bevorzugten Keimbildungsplätze für die C54-Phase sind. Mit sinkenden Strukturgrößen wird die Anzahl dieser Korngrenzen und damit die Anzahl der bevorzugten Nukleationsplätze kleiner. Daher gibt es eine Vielzahl von Versuchen, die Umwandlung in die C54-Phase z.B. durch Beimischungen bzw. Zwischenschichten aus Mo, Nb, Ta und W^{92, 93} zu fördern. Ein wichtiger Hintergrund hierfür ist die mittlerweile durch theoretische Berechnungen⁹⁴ gestützte Beobachtung, dass die Struktur der Disilicide der hochschmelzenden Übergangsmetalle vom Verhältnis der Elektronenzahl zur Atomanzahl (e/a) bestimmt ist⁹⁵. Mit steigendem Verhältnis e/a erfolgt ein Übergang von C49 \rightarrow C54 \rightarrow C40*. Die erfolgreichsten Experimente hierzu arbeiten mit dünnen Zwischenschichten aus Ta (Mo, Nb, W), welche zu einer Reduzierung der Umwandlungstemperatur um bis zu 150 K führen. Neben der veränderten elektronischen Struktur werden für die reduzierte

* Der Strukturtyp C40 ist eine weitere Kristallstruktur, die bei den Disiliciden der hochschmelzenden Übergangsmetalle, zum Beispiel CrSi_2 , häufig vorkommt.

Umwandlungstemperatur auch template-Effekte, veränderte Korngrößen und veränderte Grenzflächenenergien als Erklärungsansätze vorgeschlagen. Obwohl diese Verfahren mit Fremdatomschichten im Monolagenbereich arbeiten, sind sie nicht als surfactant-Experimente einzuordnen, da die zusätzlichen Metallatome im Wesentlichen an der Grenzfläche zwischen Silicium und dem Silicid verbleiben bzw. mit in die Silicidschicht eingebaut werden.

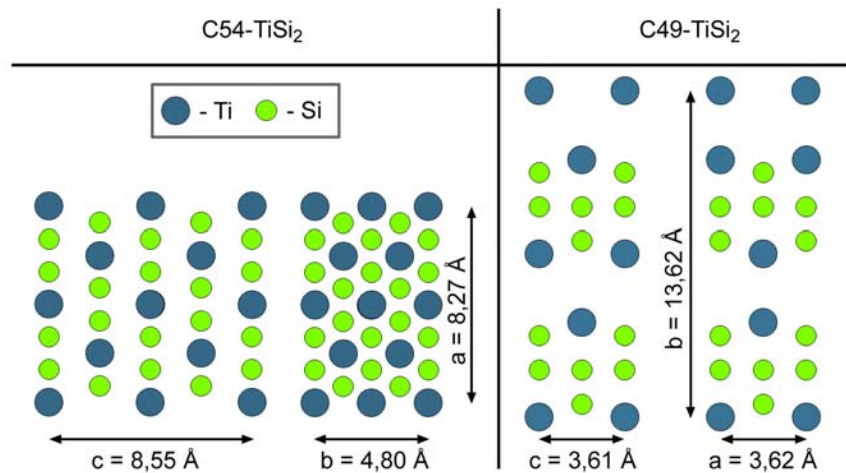


Abb. 2.9: Kristallstruktur der beiden TiSi₂-Phasen (Strukturdaten aus ⁷⁹)

Zum Wachstum von TiSi₂ auf Si-Substraten

Auf Grund der technischen Relevanz ist die Festphasenreaktion von Ti mit Si-Substraten sehr gut untersucht. So wurde festgestellt, dass die Diffusion des Si das Wachstum von TiSi₂ dominiert ⁸⁹. Weiterhin wurde an der Grenzfläche zwischen Si und Ti häufig eine amorphe Zwischenschicht (siehe auch Anhang B) nachgewiesen. Diese kann sich bereits bei der Abscheidung bei Raumtemperatur bilden. Die Dicke der amorphen Zone ist von der Temperatur abhängig und reicht von wenigen nm bis zu 18 nm nach einer Temperung bei 400°C ¹³⁴.

Untersuchungen über die Adsorption von Ti-Atomen auf Si(001) ^{96, 97} haben ergeben, dass sich die energetisch bevorzugte Position unter der Si-Oberfläche befindet. STM-Untersuchungen haben gezeigt, dass Ti-Atome, welche auf den Si-Dimeren adsorbiert sind, ab etwa 150°C in die Si(001)-Oberfläche eindringen. Dabei werden die beiden Si-Atome des Si-Dimers, unter denen das Ti-Atom eingebaut wird, freigesetzt. In der stabilen Endkonfiguration ist das Ti in einer Dimerfehlstelle gebunden. Theoretische Arbeiten ⁹⁷ konnten die experimentellen Befunde bestätigen.

T.H. McDaniels und Mitarbeiter ⁹⁸ berichten über STM-Untersuchungen zur Reaktiven Abscheidung von Ti im Submonolagenbereich auf Si(001) bei Temperaturen von 300°C bis 700°C. Für Temperaturen über 400°C fanden sie klar erkennbare Inseln, wobei sich die

Inseln sowohl auf den Terrassen als auch an Stufenkanten bilden. Sie ermittelten eine kritische Inselgröße von 2 Titanatomen und beobachteten, dass die in Dimerfehlstellen gebundenen Ti-Atome nur unwesentlich zur Bildung und zum Wachstum der Silicidinseln beitragen. Sie stellen heraus, dass die Beobachtungen nur durch die Bewegung von Ti- und Si-Atomen erklärt werden können. So wird das für die Silicidbildung benötigte Silicium von benachbarten Stufenkanten des Si(001) geliefert. Besonders stark erodieren die S_B -Kanten, wobei die Si-Atome durch thermische Aktivierung abgelöst und von den Silicidinseln eingefangen werden.

Über die Reaktive Abscheidung von 3 nm Ti auf Si(001) im Temperaturbereich von 400°C-700°C berichtet R.T. Tung⁹⁹. Im Temperaturbereich von 400°C-465°C wird die Bildung von amorphem $TiSi_x$, bei 490°C die Bildung von kristallinem TiSi und für Temperaturen über 500°C die Bildung von C49-TiSi₂ beobachtet. Oberhalb von 630°C verlieren die C49-TiSi₂-Inseln ihre bevorzugte Orientierung zum Si-Substrat und es bilden sich zunehmend C54-TiSi₂-Inseln. Dieser Befund steht im Gegensatz zu Experimenten, die zeigten, dass die Reaktive Abscheidung von Titandicken unter 5 nm nicht zur Bildung von C54-TiSi₂ führt¹⁰⁴.

Surfactants und Titan-Silicide

Abgesehen von Veröffentlichungen (Tabelle 2.2), welche im Rahmen dieser Arbeit entstanden sind, gibt es keine Veröffentlichungen, die sich explizit mit dem surfactant-gesteuerten Wachstum von Titansiliciden befassen. Jedoch ist es wichtig, hier folgende Veröffentlichungen zu diskutieren:

X.-H. Li und Mitarbeiter¹⁰⁰ untersuchten den Einfluss von Sb-Beimischungen (0-2,5 at. %) auf die Phasenbildung von amorphen TiSi₂-Schichten auf SiO₂-Substraten. Mit steigendem Sb-Gehalt wurde eine Erhöhung der thermischen Stabilität des amorphen TiSi₂ festgestellt, d.h. für die Umwandlung in die kristalline C49-Phase wurden zunehmend höhere Temperaturen benötigt. An den Proben wurden mit steigender Sb-Konzentration fallende Wachstumsraten für die C49-TiSi₂-Phase gemessen. Gleichzeitig stellten die Autoren eine Reduzierung der Umwandlungstemperatur (C49 → C54) mit steigendem Sb-Gehalt fest. Dieses Ergebnis wird in der Literatur⁹² als Beleg für die Stabilisierung der Kristallstruktur in Abhängigkeit von dem auf Seite 30 eingeführten (e/a) Wert angesehen. Anders als im Falle der Beimischung von Nb, Mo, Ta und W erfolgt nicht die Substitution auf Ti-Plätze im TiSi₂, sondern es werden Si-Positionen von Sb-Atomen eingenommen. Auch damit erhöht sich das Verhältnis von e/a und die C54-Struktur wird stabilisiert. Der gegenteilige Effekt wird durch die Substitution von Si durch Al⁹² erzielt, dadurch sinkt e/a und die C49-Struktur wird stabilisiert.

Es existieren einige Veröffentlichungen^{101, 102}, die sich mit der Auswirkung von Dotierstoffen wie Sb, B, P und As auf die Festphasenreaktion von Ti mit Si befassen. Dabei zeigt sich, dass die Dotierung einen Einfluss auf die Aktivierungsenergie für die Phasenumwandlung $C49 \rightarrow C54$ hat. Allgemein wird mit zunehmender Dotierung ein Anstieg der Aktivierungsenergie für die Silicidbildung beobachtet, jedoch konnte kein klarer Zusammenhang zwischen Aktivierungsenergie und Umwandlungstemperatur gefunden werden. Weiterhin lassen sich die oft komplexen und anwendungsorientierten Probenpräparationen nur schlecht untereinander vergleichen. Speziell für die Dotierung mit Sb wird eine sehr geringe Löslichkeit von Sb in $TiSi_2$ und eine starke Tendenz zur Segregation an die Oberfläche und an die Silicid | Si - Grenzfläche gefunden.

S. Higai und Mitarbeiter¹⁰³ zeigen in einer theoretischen Arbeit, dass eine H-Terminierung der Si(001)-Oberfläche Ti daran hindert in die Si-Oberfläche einzudringen. Begründet wird dieses Ergebnis damit, dass die Adsorptionsplätze unter der Oberfläche durch die Terminierung bzw. Passivierung der freien Bindungen des Siliciums nicht mehr energetisch bevorzugt sind. Anders als im Falle des Nickels auf Si(001)-H existieren hierfür jedoch keine experimentellen Belege.

Die Oberflächenenergie ist eine für surfactant-Experimente wichtige Größe und spielt auch bei der Diskussion um die Phasenfolge $C49 \rightarrow C54$ eine Rolle. Häufig wird davon ausgegangen, dass die Ursache für die bevorzugte Bildung der C49-Phase in einer niedrigeren Oberflächenenergie zu sehen ist¹⁰⁴. F. La Via und Mitarbeiter¹⁰⁵ fanden jedoch mittels Simulationsrechnungen nur sehr geringe Unterschiede in den Oberflächenenergien für die C49- und die C54-Phase. Somit ist die Frage nach der Ursache für die Stabilität der C49-Phase nach wie vor offen.

2.3.3 Nickel-Silicide

Die metallreichen Nickelsilicide sind nicht Gegenstand dieser Arbeit. Die Monosilicidphase wird in neuerer Zeit verstärkt für Anwendungen in der Mikroelektronik untersucht. Die Temperaturen und die Abscheidebedingungen, bei den in der vorliegenden Arbeit beschriebenen Experimenten, führten ausschließlich zur Bildung von Nickeldisilicid. Das Nickeldisilicid ist vor allem auf Grund seiner kubischen Struktur und der geringen Gitterfehlانpassung (-0,5 %) zum Silicium interessant.

Die Disilicidphase kristallisiert in der CaF_2 -Struktur ($Fm\bar{3}m$) und ist damit sehr ähnlich zur Diamantstruktur des Siliciums ($Fd\bar{3}m$) (Abb. 2.10). Experimentell¹⁰⁶ wurden auf Si(111)-Substraten zwei Epitaxierelationen für das Wachstum von $NiSi_2$ gefunden. Bei der als A-Typ bezeichneten Epitaxiebeziehung, mit $[01\bar{1}](111)NiSi_2 \parallel [01\bar{1}](111)Si$, setzt sich das

Siliciumgitter im NiSi_2 fort, d.h. die Gittervektoren für Si und für NiSi_2 zeigen jeweils in die gleichen Richtungen. Bei der als B-Typ bezeichneten Form, mit $[0\bar{1}1](111)\text{NiSi}_2 \parallel [01\bar{1}](111)\text{Si}$, ist der NiSi_2 -Kristall um 180° an der $[111]\text{Si}$ -Oberflächennormale gedreht. Auch beim Wachstum auf $\text{Si}(001)$ -Substraten werden häufig Grenzflächen vom Typ $\{111\}\text{NiSi}_2 \parallel \{111\}\text{Si}$ beobachtet^{107, 108}. Die Ursache hierfür liegt in einer geringen Grenzflächenenergie für diese Interface.

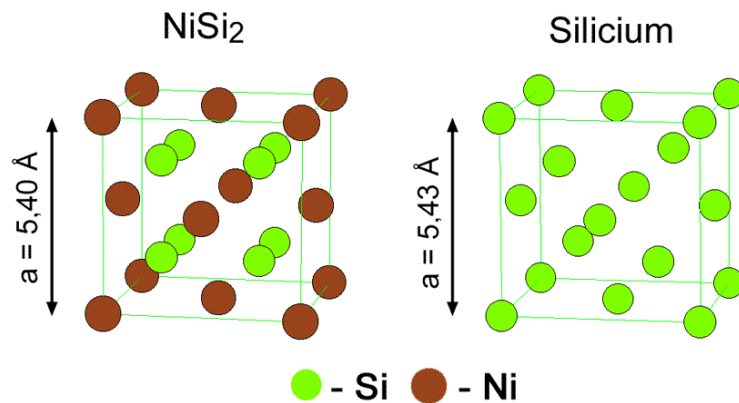


Abb. 2.10: Kristallstrukturen von NiSi_2 und Silicium (Strukturdaten aus ⁷⁹)

Zum Wachstum von NiSi_2 auf Si-Substraten

Nickelatome haben im Silicium und im NiSi_2 eine sehr hohe Beweglichkeit. So dominiert die Diffusion des Ni die Silicidbildung¹⁰⁹. Eine Besonderheit ist, dass die Beweglichkeit des Nickels im Volumen des Siliciums größer als an der Oberfläche des Siliciums ist^{110, 111}. Weiterhin können Nickelatome relativ leicht in Zwischengitterplätze des Siliciums eindringen¹¹².

Die A- und B-Typen unterscheiden sich hinsichtlich der Wachstumsgeschwindigkeit. D. Hesse und Mitarbeiter¹¹³ untersuchten das Wachstum von NiSi_2 auf $\text{Si}(111)$ unter ähnlichen Bedingungen (Reaktive Abscheidung: $T_{\text{Sub}} = 400^\circ\text{C}$, $R_{\text{Ni}} = 0,003 \text{ nm/s}$, $d_{\text{NiSi}_2} = 15 \text{ nm}$) wie in der hier vorliegenden Arbeit. Die Autoren fanden ein Wachstum von NiSi_2 -Inseln, wobei die A-Typen etwa 10 mal so schnell wie die B-Typen in die $\langle 111 \rangle \text{NiSi}_2$ -Richtungen wachsen. Weiterhin ist das Wachstum von NiSi_2 -Inseln des A-Typs als 3-dimensional, das von NiSi_2 -Inseln des B-Typs eher als 2-dimensional zu bezeichnen. Als Ursache wurden unterschiedliche Keimbildungsbarrieren an den jeweiligen Grenzflächen gefunden.

Surfactants und Nickel-Silicide

Es existiert, abgesehen von einer Veröffentlichung⁷¹ die im Rahmen dieser Arbeit entstanden ist, in der zugänglichen Literatur kein weiterer Artikel über das Wachstum von NiSi_2 unter dem Einfluss von Sb. Eine Reihe von Veröffentlichungen^{114, 115} beschäftigt sich mit dem Einfluss einer H-Terminierung auf das Adsorptionsverhalten von Ni auf Si(001).

Es ist bekannt, dass schon geringste Konzentrationen (unter 1 %) ¹¹⁶ von Ni zur Bildung von Dimer-Defekten (fehlende Si-Dimere in der Oberfläche) in der Si(001)-Oberfläche führen. Die Anzahl der präparationsbedingten Fehlstellen kann auf etwa 1 % reduziert werden, jedoch steigt deren Dichte auf über 20 % bei der Anwesenheit von geringsten Mengen an Ni-Atomen¹¹⁷. Die genaue Position der Ni-Atome in der gestörten Si(001)-Oberfläche konnte bisher experimentell nicht aufgeklärt werden¹¹⁸. STM-Untersuchungen konnten kein Ni auf der Oberfläche nachweisen, dies lässt auf Plätze unter der Oberfläche schließen. Die Dimerfehlstellen ordnen sich zu Linien, welche senkrecht zu den Si-Dimerreihen verlaufen¹¹⁹. M. Yoshimura und Mitarbeiter¹¹⁴ zeigten experimentell, dass eine Wasserstoffpassivierung die Bildung dieser Defekte unterbindet. S. Higai und Mitarbeiter^{103, 115} führten dazu theoretische Untersuchungen durch und fanden, dass durch die Wasserstoffpassivierung Adsorptionsplätze unter der Oberfläche nicht mehr energetisch begünstigt sind. Sie vermuteten sogar, dass eine nachträgliche H-Terminierung Ni aus den Zwischengitterplätzen herausdrängt.

3 Probenherstellung und Untersuchungsmethoden

Im folgenden Kapitel wird die Herstellung der in der vorliegenden Arbeit untersuchten Proben beschrieben. Zuerst wird auf die verwendete MBE-Anlage und die Probenpräparation eingegangen. Anschließend werden die genutzten Analyseverfahren beschrieben, wobei jeweils nur Wesentliches angerissen werden soll.

3.1 MBE - Anlage

Für die Schichtabscheidung wurde eine Molekularstrahl-Epitaxie-Anlage (MBE ... **M**olecular **B**eam **E**pitaxie) verwendet. Sie besteht aus einer Schleusenkammer, einer Transferkammer, einer LEED/AES-Einheit und der Abscheidungskammer (Abb. 3.1). Der Basisdruck in der Abscheidungskammer liegt unter $5 \cdot 10^{-11}$ Torr. Während der Abscheidung kann ein Druck kleiner $5 \cdot 10^{-9}$ Torr gehalten werden, wobei dieser Druckanstieg im Wesentlichen von Wasserstoff verursacht wird, welcher von den Verdampfer-Quellen freigesetzt wird.

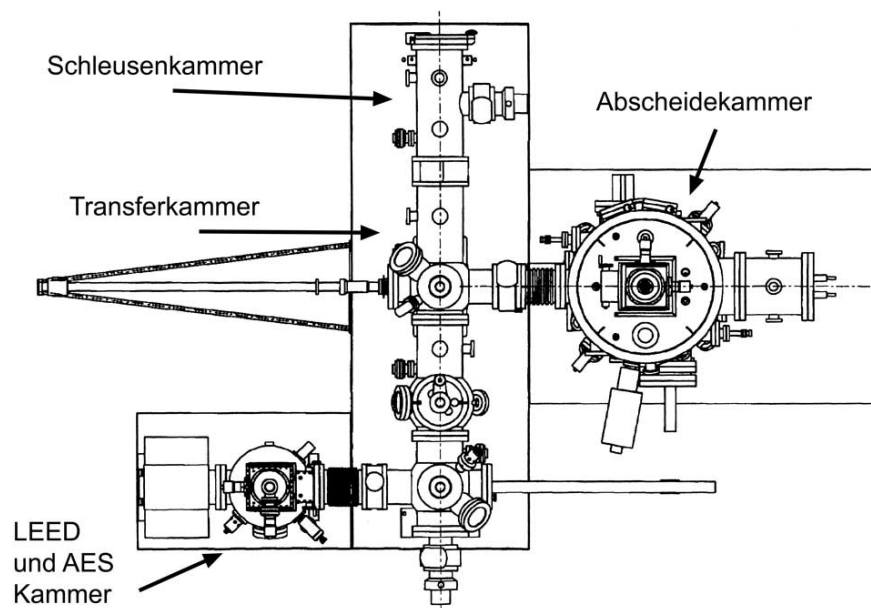


Abb. 3.1: Zeichnung der UHV-Beschichtungsanlage, Sicht von oben

Für die Erzeugung der Atom- bzw. Molekülstrahlen wurden eine Effusionszelle für Sb und Elektronenstrahlverdampfer für Si und die Metalle (Mn, Ti und Ni) verwendet. Während der Abscheidung kann die Probe mittels RHEED untersucht werden. In der letzten Phase der Promotionsarbeit war es möglich AES- und LEED-Untersuchungen an den Proben durchzuführen, ohne dass eine Vakuumunterbrechung notwendig war. Die meisten Proben wurden jedoch noch vor dieser Anlagenerweiterung hergestellt, so dass diese Untersuchungsmethoden nicht voll ausgenutzt werden konnten.

3.2 Substratvorbehandlung

Als Substrate wurden 100 mm Si(001)-Wafer verwendet. Sie waren p-dotiert ($20\text{--}30\ \Omega\text{cm}$) und hatten eine Fehlorientierung von weniger als $0,5^\circ$. Vor dem Einschleusen der Wafer in die UHV- (Ultra-Hoch-Vakuum) Anlage wurden sie einem Standard-Reinigungsprozess (RCA) unterzogen und anschließend das Luftoxid mittels Ätzung entfernt. Dazu wurden die Wafer für 2 min in 5 % HF-Säure getaucht und anschließend mit deionisiertem Wasser gespült. Die so erzeugte H-Passivierung¹²⁰ schützt die Wafer nur kurze Zeit vor Oxidation, deshalb wurden sie unverzüglich in die MBE-Anlage eingeschleust. In der Schleuse wurden die Wafer für 30 Minuten bei 200°C ausgeheizt, nach einer weiteren Pumpzeit von 2-3 Stunden war der Druck in der Schleusenkammer so weit gefallen ($p < 5 \cdot 10^{-8}$ Torr), dass sie in den UHV-Bereich überführt werden konnten.

3.3 Schichtpräparation

Vor der eigentlichen Präparation der Silicidschichten wurde eine etwa 80 nm dicke Siliciumschicht (Silicium-buffer) epitaktisch auf den Substraten gewachsen. Dadurch kann sichergestellt werden, dass die nachfolgenden Prozesse auf einer atomar sauberen Si-Oberfläche starten. Durch die Abscheidung der buffer-Schicht (Substrattemperatur = 750°C , Si-Rate = $1\ \text{\AA}/\text{s}$) wird die Ausgangsoberfläche von letzten Oxidresten befreit und sonstige Verunreinigungen und Fehler werden am Substrat-buffer-Interface eingebaut. Die Qualität der so erzeugten Si(001)(2x1)-Oberfläche wurde mittels RHEED und LEED kontrolliert.

Für diese Arbeit wurden Silicidschichten mit und ohne das surfactant Sb hergestellt, wobei als Verfahren für die Silicidbildung die Reaktive Abscheidung gewählt wurde. Bei der Reaktiven Abscheidung wird das Metall auf ein geheiztes Si-Substrat abgeschieden. Dadurch kommt es bereits während des Aufdampfvorganges zur Silicidbildung. Das Verfahren hat den Vorteil, dass nur die Metallaufdampftrate und die Substrattemperatur kontrolliert werden müssen und keine anschließenden Temperschritte notwendig sind. Es eignet sich daher für grundlegende Untersuchungen, wie die hier durchgeführten Experimente zum surfactant-gesteuerten Wachstum. Es sei hier noch einmal darauf hingewiesen, dass das für die Silicidbildung notwendige Silicium nur von dem Substrat, d.h. der Silicium-buffer-Schicht, bereitgestellt wird.

Die Sb-Monolage, d.h. das surfactant, wurde vor Beginn der Metallabscheidung auf das Substrat aufgebracht. Dazu wurde die Si(001)(2x1)-Oberfläche 5 Minuten einem Sb-Fluss ausgesetzt, welcher einer Rate von $12,7 \cdot 10^{14} \frac{\text{Atome}}{\text{min} \cdot \text{cm}^2}$ bzw. $1,9\ \text{ML} / \text{min}$ entspricht. Die

hierzu verwendete Effusionszelle wurde bei einer Temperatur von 480°C betrieben. Die Temperatur des Substrates während der Sb-Terminierung war bereits auf die Temperatur für die spätere Metallabscheidung eingestellt. Da sich für Temperaturen über 300°C nur 1 ML Sb ($6,7 \cdot 10^{14}$ Atome/cm²) (siehe auch Kapitel 2.1.2) auf der Si(001)-Oberfläche binden kann, ist sichergestellt, dass sich nach der Terminierung maximal 1 ML Sb auf dem Substrat befindet.

Die Metallabscheidung erfolgte mittels Elektronenstrahlverdampfung. Die Metalle Titan und Nickel bilden im Verdampfertiegel eine Schmelze und ermöglichen dadurch konstante Metallraten. Mangan bildet keine Schmelze sondern sublimiert aus der festen Phase, dies führt zu schlechter reproduzierbaren Mn-Raten. Durch eine *in-situ*-Ratenkontrolle, welche den Metall-Strahl mittels Elektronenbeschuss zur Emission von Photonen anregt und die Intensität der charakteristischen Strahlung misst, war es möglich Ratenschwankungen weitestgehend zu kompensieren. Für die Experimente wurden im Regelfall 5 nm Metall mit einer Rate von 0,05 Å/s auf die Proben abgeschieden.

Ein Prozessschema der Schichtpräparation mit den hauptsächlich verwendeten Raten und Zeiten ist in Abb. 3.2 am Beispiel einer Reaktiven Abscheidung von 5 nm Metall bei $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$ zu sehen.

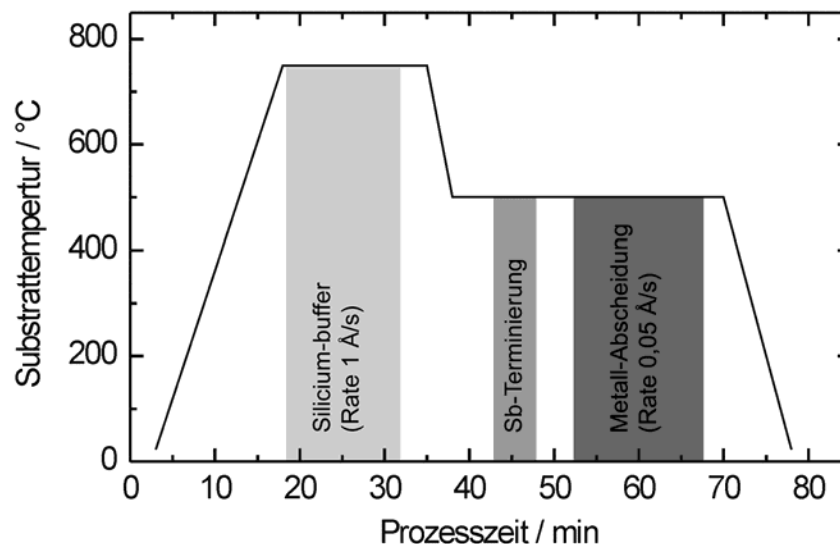


Abb. 3.2: Prozessschema für eine typische Probenherstellung am Beispiel einer Reaktiven Metall-Abscheidung bei $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$. Der Temperaturverlauf ist idealisiert dargestellt.

3.4 Untersuchungsmethoden

3.4.1 RHEED und LEED

Als *in-situ*-Methoden, d.h. Methoden die eine Analyse während der Schichtabscheidung ermöglichen, standen die Beugung von Elektronen hoher (RHEED ... **R**eflection **H**igh **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) und niedriger Energie (LEED ... **L**ow **E**nergy **E**lectron **D**iffraction) zur Verfügung.

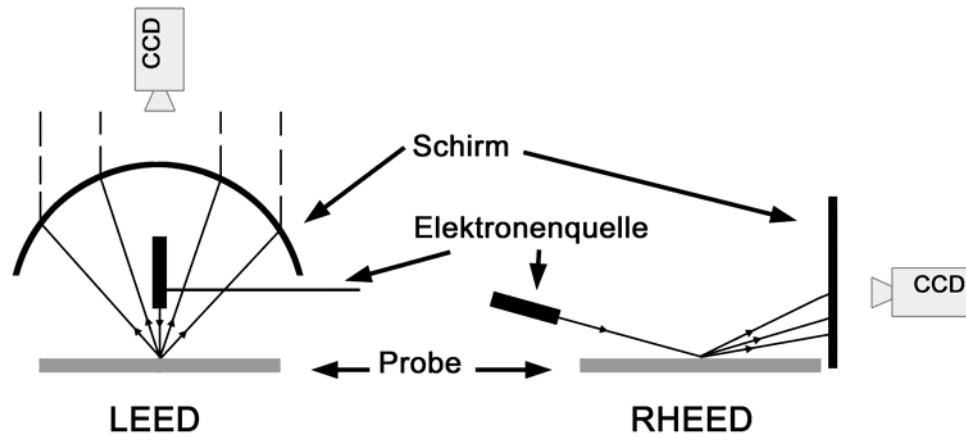


Abb. 3.3: Messgeometrie für LEED- und RHEED-Untersuchungen

Beide Verfahren sind sensitiv auf die Struktur der Probenoberfläche. Durch die Beugung der Elektronen an der atomaren Struktur der obersten Atomlagen entstehen Beugungsbilder, welche mit Hilfe von Fluoreszenzschirmen sichtbar gemacht werden (Abb. 3.3). Somit erhält man sehr schnell Informationen über die Kristallorientierung und die Qualität der wachsenden Schichten.

Beugungsexperimente bilden den reziproken Raum ab. Eine Konstruktion der Beugungsbilder ist mit Hilfe des Ewald-Kugel-Modells möglich. Im Falle elastischer Streuung sind die Beträge der Wellenvektoren der einfallende Elektronenwelle \vec{k}_0 und der gebeugten Elektronenwelle \vec{k}_{ijk} gleich, d.h. $|\vec{k}_0| = |\vec{k}_{ijk}|$. Die möglichen Streuvektoren \vec{G} sind durch

$$\vec{G} = \vec{k}_{ij(k)} - \vec{k}_0 \quad (3.9)$$

$$\vec{G} = h_i \vec{a}^* + h_j \vec{b}^* + h_k \vec{c}^* \quad (3.10)$$

die Differenz der beiden Wellenvektoren (3.9) bzw. die Vektoren (3.10) des reziproken Gitters \vec{a}^* , \vec{b}^* und \vec{c}^* gegeben (h_i , h_j und h_k sind ganze Zahlen). Die übliche Definition der reziproken Gittervektoren (3.11) muss für die Beugung an 2-dimensionalen Oberflächen

(3.12) modifiziert werden, da senkrecht zur Oberfläche (in Richtung des Vektors \vec{c}) keine Periodizität auftritt. Anschaulich kann man sich einen Übergang $|\vec{c}| \rightarrow \infty$ vorstellen, damit wird $|\vec{c}^*|$ beliebig klein und somit \vec{G} unabhängig von \vec{c}^* , man erhält das Modell der reziproken Gitterstangen senkrecht zur Oberfläche.

$$\vec{a}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{b} \times \vec{c}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{b}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{c} \times \vec{a}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})} \quad \vec{c}^* = \frac{2\pi \cdot \vec{a} \times \vec{b}}{\vec{a}(\vec{b} \times \vec{c})} \quad (3.11)$$

$$\vec{a}_{2d}^* = 2\pi / \vec{a}_{2d} \quad \vec{b}_{2d}^* = 2\pi / \vec{b}_{2d} \quad (3.12)$$

LEED- und RHEED-Untersuchungen wurden in dieser Arbeit benutzt, um die Qualität der Silicium-buffer-Schicht zu kontrollieren, sowie die Si(001)-Oberfläche vor und nach der Sb-Abscheidung zu charakterisieren.

3.4.2 RBS

Die Rutherford-Rückstreuung (RBS ... **R**utherford **B**ackscattering **S**pectrometry) ist eine zerstörungsfreie Analysemethode. Das Verfahren arbeitet mit He^+ -Ionen, welche beschleunigt und anschließend auf die Probe geschossen werden. Die Energie der von der Probe rückgestreuten Ionen gibt Aufschluss über die elementare Zusammensetzung der Probe.

Zwei Prozesse sind wesentlich für die Energieverluste der He^+ -Ionen. Der Erste sind Stöße mit den Atomkernen der Probenatome. Diese können in guter Näherung als elastisch beschrieben werden, der daraus resultierende Energieverlust der He^+ -Ionen ist somit massen- bzw. elementspezifisch. Der zweite Prozess ist die Abbremsung der He^+ -Ionen durch Wechselwirkungen mit den Elektronenhüllen der Probenatome. Dieser Energieverlust ist abhängig vom zurückgelegten Weg, d.h. 2 mal die Eindringtiefe bei senkrechter Messgeometrie. Ein einzelnes He^+ -Ion wird in die Probe eindringen und mit einer gewissen Wahrscheinlichkeit zum Detektor zurückgestreut. Die Energieverteilung aller im Detektor registrierten Ionen ergibt das Messspektrum (Abb. 3.4). Mit Hilfe geeigneter Simulationssoftware (in unserem Falle „RUMP“¹²¹) kann das gemessene Spektrum mit einem simulierten Spektrum verglichen werden.

Die RBS ist sehr gut für die Bestimmung von Stoffmengen geeignet. Die Fläche unter der Kurve für die jeweiligen peaks ist proportional zur Flächendichte des jeweiligen Elementes. Schwierigkeiten entstehen, wenn sich die Signale für die einzelnen Elemente überlagern, d.h. die Elemente einen geringen Massenunterschied haben und/oder eine große Tiefenverteilung in der Probe aufweisen. Eine Bestimmung der Stöchiometrie der Schichten

ist nur möglich, wenn hinreichend dicke und geschlossen Schichten mit scharfen Grenzflächen vorliegen.

Die RBS-Untersuchungen für diese Arbeit wurden im Forschungszentrum Rossendorf durchgeführt. Die Spektren wurden mit nahezu senkrechter Einschussrichtung im random-Modus aufgenommen, d.h. es wurde darauf geachtet, dass die eingeschossenen He^+ -Ionen nicht entlang von Kanälen im Kristallgitter geführt werden. Die Primärenergie der He^+ -Ionen betrug 1,7 MeV und der Detektor war im Winkel von 10° zur Probenormalen ausgerichtet. Die Spektren wurden vor allem zur Kalibrierung der Abscheideraten, für die Bestimmung der auf den Proben vorhandenen Sb-Menge und die Untersuchung des Silicid-Tiefenwachstums verwendet.

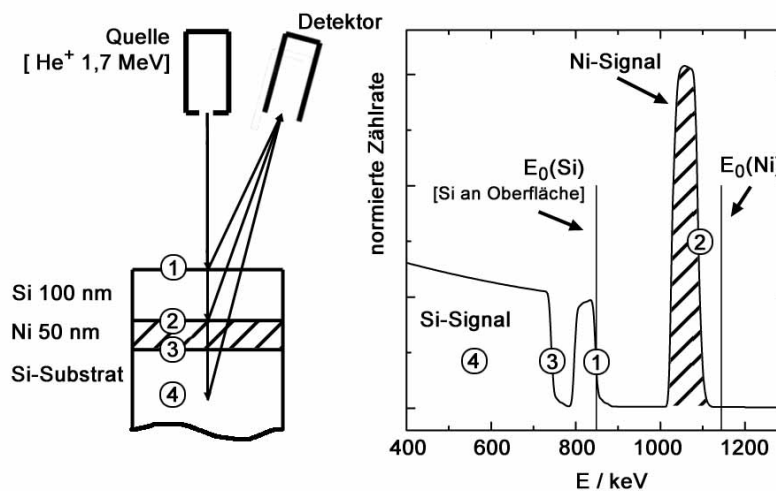


Abb. 3.4: Die RBS beruht auf der Auswertung der Energie der von der Probe zurückgestreuten He^+ -Ionen. Die Positionen der peaks im Messspektrum hängen in erster Linie von der elementaren Zusammensetzung und erst in zweiter Linie von der Stapelung der Schichten ab. E_0 ...Energie des theoretischen Oberflächensignals

3.4.3 XRD

Die Röntgenbeugung (XRD ... **X-Ray Diffraction**) ist ein Standardverfahren zur Phasenanalyse. Die in dieser Arbeit gemessenen Röntgenspektren wurden in Bragg-Brentano-Geometrie mit einem symmetrischen Θ - 2Θ -Verfahren gemessen. Der unter einem Winkel Θ zur Probenoberfläche in die Probe eindringende Röntgenstrahl wird an den periodischen Strukturen in der Probe gebeugt. Die Intensität der um einen Winkel 2Θ aus der ursprünglichen Strahlrichtung gebeugten Röntgenstrahlung wird am Detektor registriert (Abb. 3.5), wobei einfallender und ausfallender Strahl eine Ebene aufspannen, die senkrecht zur Probenoberfläche liegt. In dieser Messgeometrie wird die Beugung an Ebenen, welche parallel zur Probenoberfläche liegen, registriert. Der Vergleich der gemessenen

Röntgenspektren mit Standards¹²², welche von Pulverproben gewonnen wurden und als Datenbanken vorliegen, liefert Aussagen über die Zusammensetzung (gebildete Phasen) und über die Texturierung der untersuchten Schichten.

Die verwendeten Röntgendiffraktometer waren ein Seiferts-XRD-3000-PTS und ein Seiferts-XRD-7, welche jeweils mit einer Kupfer-Röntgenröhre ausgestattet sind. Mittels eines Ni-Filters wurden die $K_{\alpha 1}$ - und $K_{\alpha 2}$ -Linien zur Beugung selektiert. Für Intensitätsvergleiche wurden die entsprechenden Proben unter identischen Bedingungen an einem Diffraktometer untersucht.

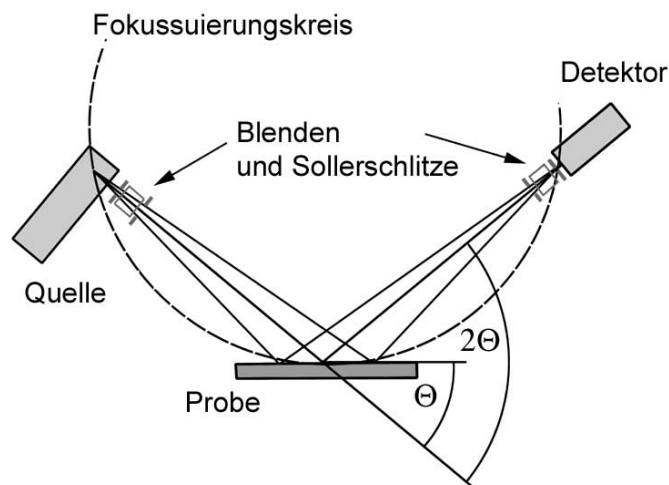


Abb. 3.5: Messgeometrie für die Bragg-Brentano-Methode; Die Probe steht in einem Winkel Θ und der Detektor im Winkel 2Θ zur Quelle. Gleichzeitig liegen Quelle, Probe und Detektor auf einem Fokussierungskreis. Zur Strahlformung dienen Blenden und Sollerschlitze.

3.4.4 SEM und TEM

Als Verfahren der Elektronenmikroskopie kamen sowohl die im Reflexionsmodus arbeitende Rasterelektronenmikroskopie (SEM ... **S**canning **E**lectron **M**icroscopy) als auch die durchstrahlende Transmissionselektronenmikroskopie (TEM ... **T**ransmission **E**lectron **M**icroscopy) zum Einsatz.

Bei der SEM wird die Probe Punkt für Punkt abgerastert, dabei werden durch den einfallenden Elektronenstrahl (hier $E_0 = 30 \text{ keV}$) Sekundärelektronen freigesetzt. Im Standardmodus wird der Sekundärelektronenstrom in einem Detektor registriert und die Intensitätswerte für die jeweiligen Messpunkte elektronisch zu einem Bild rekonstruiert. Dieses Bild gibt im Wesentlichen die Struktur der Oberfläche wieder. Prinzipiell ist auch die Auswertung der rückgestreuten Primärelektronen oder der freigesetzten

Röntgenstrahlung möglich. Dies liefert Informationen über die Zusammensetzung des Probenmaterials. Auf Grund der hohen Eindringtiefe der Primärelektronen sind diese Verfahren, bei den hier untersuchten extrem dünnen Proben, nur eingeschränkt sinnvoll. Der Vorteil der SEM ist, dass keine aufwändige Probenpräparation notwendig ist. Als einzige Maßnahme müssen nichtleitende Proben mit einer dünnen (6-8 nm) Platinschicht bedampft werden, um Aufladungsartefakte zu vermeiden. Die in dieser Arbeit abgebildeten SEM-Aufnahmen wurden mit einem Philips-SEM-515 im Sekundärelektronenmodus angefertigt. Bei der TEM durchdringt der Elektronenstrahl das Probenvolumen. Damit erhält man Informationen aus dem Inneren der Probe. Weiterhin sind höhere Auflösungen als mit der SEM möglich. Der Preis ist eine aufwändige Probenpräparation, da die Proben elektronentransparent, d.h. je nach Material und gewünschter Auflösung einige 10 nm bis wenige 100 nm dünn sein müssen. Für diese Arbeit wurden sowohl Querschnittsproben als auch laterale Proben präpariert. Die Probenpräparation ist im Detail in den Dissertationen von M. Falke ¹²³ und A. Mogilatenko ⁷⁸ beschrieben.

Das in dieser Arbeit verwendete Philips-CM-20 arbeitet mit 200 keV Elektronen und hat eine Punktauflösung von 2,7 Å. Je nach Einstellung der Blenden- und Linsensysteme erhält man Beugungsbilder oder Abbildungen des Normalraumes. Die Strukturen in den TEM-Bildern entstehen bei niedriger Auflösungen durch den Massendickenkontrast und in der Hochauflösung durch den Phasenkontrast. Im normalen Abbildungsmodus werden sowohl der nullte als auch einige höhere Beugungsreflexe durch die Aperturblende hindurchgelassen und in der Bildebene zu einem Bild rekonstruiert. Dunkelfeldaufnahmen entstehen, wenn nur ein höherer Beugungsreflex zur Bildentstehung genutzt wird. Es „leuchten“ alle Bereiche der Probe, welche für die Entstehung dieses Reflexes verantwortlich sind, d.h. man sieht Kristallite mit gleicher Orientierung. Reine Beugungsaufnahmen ermöglichen die Untersuchung der Kristallstruktur und der Orientierungsbeziehung der Kristallite der Schicht.

3.4.5 AFM

Auch die Atomkraftmikroskopie (AFM ... **A**tomic **F**orce **M**icroscopy) gehört zu den bildgebenden Methoden. Eine atomar feine Spitze wird mittels Piezoaktoren über die Probenoberfläche bewegt. Die Wechselwirkung der Spitze mit den Potentialen der Atome der Probenoberfläche resultiert in einer vertikalen Auslenkung, welche mittels geeigneter Abstandssensoren registriert wird. Als Ergebnis erhält man ein Reliefbild, welches im Wesentlichen der Probentopografie entspricht. Jedoch spielt zu einem gewissen Teil auch die Geometrie der Spitze und die Zusammensetzung der Oberfläche eine Rolle.

4 Experimentelle Ergebnisse

Die Darstellung der experimentellen Ergebnisse und deren Diskussion ist folgendermaßen gegliedert. Kapitel 4.1 beinhaltet die Charakterisierung der Oberfläche Si(001)-Sb, die Untersuchungen zur Segregation des Antimons während des Silicidwachstums und die Resultate bezüglich der Sb-Desorption. Anschließend werden die Ergebnisse für die untersuchten Silicidsysteme (Mn-Si, Ti-Si und Ni-Si) nacheinander in den Kapitel 4.2, 4.3 und 4.4 vorgestellt. In Kapitel 4.5 werden abschließend die Gemeinsamkeiten der drei untersuchten Systeme herausgearbeitet.

4.1 Antimon auf Si(001) und auf den Silicidschichten

4.1.1 Terminierung

Der erste Schritt der Probenpräparation ist das Wachsen einer etwa 80 nm dicken epitaktischen Siliciumschicht. Die Oberfläche dieser buffer-Schicht zeigt, sowohl in RHEED-Untersuchungen als auch in LEED-Untersuchungen (Abb. 4.1 a)), die für eine ungestörte Si(001)-Oberfläche typische 2x1-Rekonstruktion. Die Beugungsbilder sind klar und kontraststark. Wie bereits in Kapitel 2.1.1 besprochen, weisen Si(001)-Oberflächen mit Fehlorientierungen unter 2° zwei zueinander um 90° gedrehte 2x1-Domänen auf. In den LEED-Bildern ist daher die Überlagerung dieser beiden Domänen zu sehen.

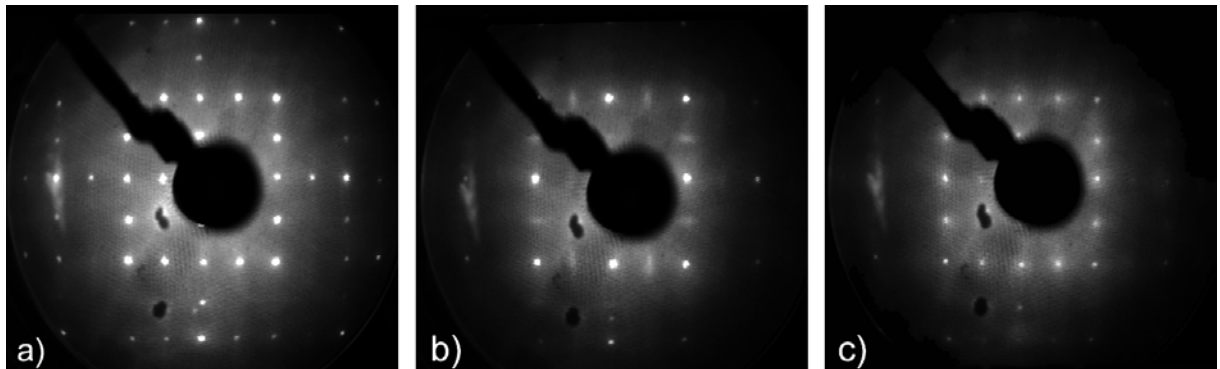


Abb. 4.1: LEED-Aufnahmen für Elektronenenergien von 149 eV a) Si(001)(2x1) ohne Sb, b) Si(001)-Sb (Terminierung bei 300°C) und c) Si(001)-Sb (Terminierung bei 600°C)

Auf diese Si(001)(2x1)-Oberfläche wurde die Sb-Terminierung aufgebracht. Hierzu wurden die Proben für 5 Minuten einem Sb-Fluss von 1,9 ML/min ausgesetzt. Die Temperatur während der Sb-Abscheidung war die gleiche wie die für die nachfolgende Metallabscheidung. Bei diesen Temperaturen kann sich nur eine Monolage von Sb mit der Si(001)-Oberfläche binden (siehe auch 2.1.2). Die Sb-Terminierung führt zu einer deutlichen Reduzierung der Intensitäten der Beugungsreflexe, sowohl für die 2x1-

Überstruktur als auch für die normale 1×1 -Struktur. Die Beugungsbilder werden schwächer und der Kontrast nimmt ab (Abb. 4.1 b) und c)). Zusätzlich unterscheiden sich die Beugungsbilder für unterschiedliche Sb-Terminierungstemperaturen. Bei 300°C sind die Beugungsreflexe der 2×1 -Überstruktur strichartig verbreitert. Dies zeigt Störungen in der atomaren Ordnung der Sb-Dimere in Richtung der Dimerreihen an. Bei 600°C sind diese Verbreiterungen nicht zu sehen, jedoch sind auch bei dieser hohen Terminierungstemperatur die 2×1 -Reflexe nur schwach ausgeprägt.

4.1.2 Segregation

Damit eine Fremdatomschicht auf der Oberfläche als surfactant wirken kann, ist es notwendig, dass deren Atome während der Schichtabscheidung nicht an der Grenzfläche Schicht | Substrat bzw. in der wachsenden Schicht eingebaut werden. Für die Untersuchung des Segregationsverhaltens wurden RBS-Untersuchungen durchgeführt. Auf Grund der hohen Masse der Sb-Atome können mittels RBS auch geringe Sb-Konzentrationen sicher nachgewiesen werden. Die Auflösungsgrenze bei den hier durchgeführten Messungen liegt unterhalb von 0,1 Monolagen. Um mögliche Effekte zu verstärken, wurden die Proben, anders als in den späteren Experimenten, teilweise unter einem ständigen Sb-Fluss hergestellt, d.h. es fand eine simultane Abscheidung von Metall und Antimon statt (Metall-Rate = $0,05 \text{ \AA/s}$, Sb-Rate = $1,9 \text{ ML/min}$). Aus Gründen der besseren Auswertbarkeit wurde mit dickeren Silicidschichten (etwa 70 nm) als in den späteren Untersuchungen (etwa 15 nm) gearbeitet.

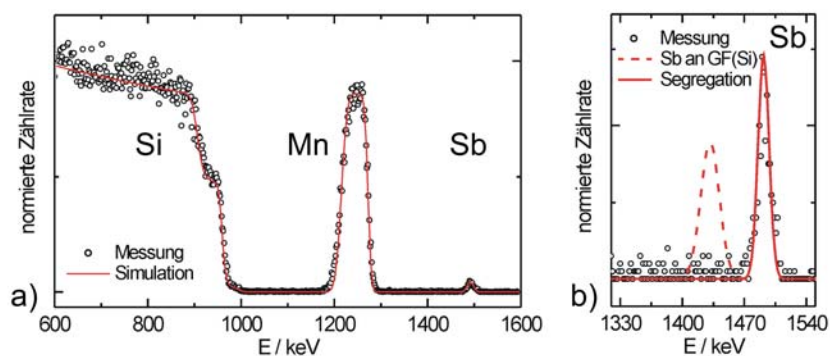


Abb. 4.2: RBS-Spektrum für eine Probe, welche durch simultane Abscheidung von Mn und Sb bei $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Simulationen für den Einbau von Sb in die Grenzschicht Si | $\text{MnSi}_{1,73}$ und für die Segregation an die Oberfläche sind eingefügt. Das Spektrum b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung des Spektrums a) dar.

Das erste Silicid, welches in dieser Arbeit untersucht wurde, ist das $\text{MnSi}_{1,73}$. Die niedrigste Substrattemperatur für die Herstellung dieses Silicides betrug 500°C . In Abb. 4.2 ist das gemessene RBS-Spektrum einer durch simultane Abscheidung von Mn und Sb (Abscheide-

dauer = 70 min; Sb-Rate = 1,9 ML/min, Mn-Rate = 3,6 ML/min = 0,05 Å/s; $T_{\text{Sub}} = 500^\circ\text{C}$) gewachsenen $\text{MnSi}_{1,73}$ -Probe dargestellt. Abb. 4.2 b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung des Sb-peaks dar, wobei die Simulationen für eine vollständige Segregation des Antimons (Sb auf der Probenoberfläche) und für den Einbau des Sb in die Grenzfläche Si | $\text{MnSi}_{1,73}$ eingefügt sind. Der Vergleich der Messung mit den Simulationen zeigt, dass bei diesen Temperaturen eine vollständige Oberflächensegregation des Sb erfolgt. Die nach der Abscheidung nachweisbare Sb-Flächendichte betrug $6,6 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² (0,97 ML Sb). Die sich aus den Abscheideparametern ergebende Sb-Menge beträgt hingegen 133 ML. Daraus kann abgeleitet werden, dass bei Temperaturen größer / gleich 500°C jeweils nur 1 ML Sb mit der Probenoberfläche bindet.

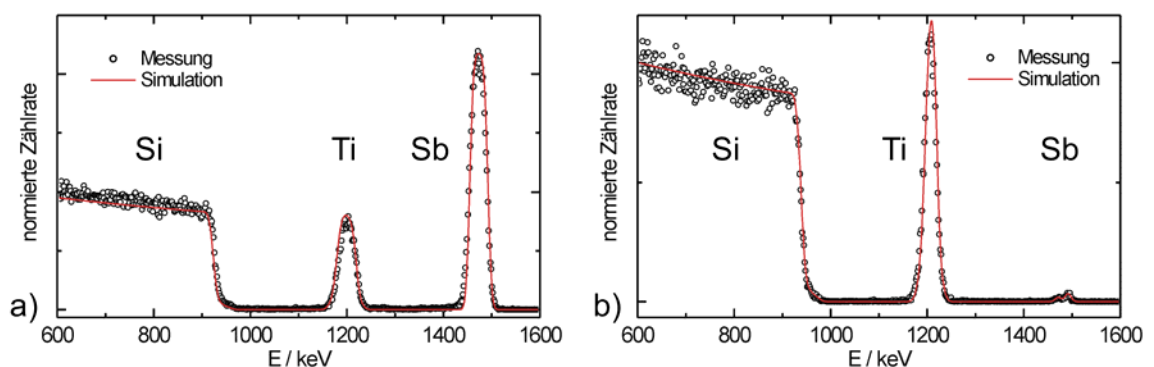


Abb. 4.3: RBS-Spektren für a) die simultane Abscheidung von Ti und Sb bei 300°C und b) die Ti-Abscheidung auf mit einer ML Sb terminiertes Si(001) bei $T_{\text{Sub}}=300^\circ\text{C}$, mit den entsprechenden Simulationen. Die abgeschiedene Titanmenge beträgt jeweils 26 nm.

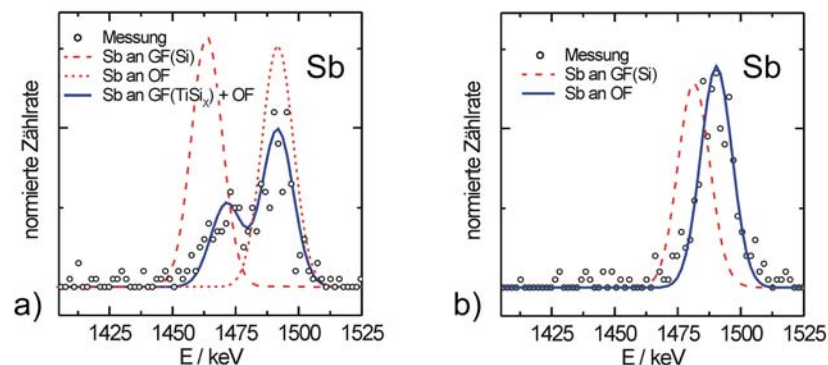


Abb. 4.4: RBS-Spektren mit den Simulationen für den Sb-peak: a) die Abscheidung von 26 nm Ti und b) die Abscheidung von 5 nm Ti auf mit einer ML Sb terminiertes Si(001) bei $T_{\text{Sub}}=300^\circ\text{C}$. GF(Si)...Grenzfläche Si | TiSi_x ; GF(TiSi_x)...Grenzfläche TiSi_x | Ti; OF...Oberfläche

Das zweite untersuchte Silicidsystem ist das der Titansilicide. Die niedrigste Substrattemperatur bei der Titansilicidproben gewachsen wurden war hierbei 300°C . Bei dieser Temperatur führt eine reine Titanabscheidung zunächst zur Bildung einer amorphen TiSi_x -

Mischschicht, welche eine Dicke von etwa 10 nm erreichen kann. Durch weitere Titandeposition wächst eine Si-freie Titanschicht auf der amorphen Grenzschicht. Die RBS-Untersuchungen (Abb. 4.3 a)) ergaben, dass eine simultane Abscheidung von Titan ($\text{Ti-Rate} = 2,5 \text{ ML/min} = 0,05 \text{ \AA/s}$) und Antimon ($\text{Sb-Rate} = 1,9 \text{ ML/min}$) bei 300°C nicht zu einer vollständigen Desorption von überschüssigem Sb führt. Es bilden sich Ti-Sb-Schichten, wobei die RBS-Simulation eine Komposition von Ti_2Sb ergibt. Die Simulation der RBS-Spektren gelingt jedoch nur, wenn zusätzlich eine dünne (etwa 10 nm dicke) TiSi_x -Schicht an der Grenzfläche Si | Ti_2Sb angenommen wird. Um zu untersuchen, ob die ständige Neutermierung der Oberfläche durch den Sb-Fluss die Segregation verhindert, wurden Proben präpariert, bei denen nur 1 ML Sb vor Beginn der Ti-Abscheidung aufgebracht wurde. Die RBS-Spektren (Abb. 4.3 b)) für diese Probe zeigen einen hohen Ti-peak, dieser deutet auf metallisches Titan ohne Si- bzw. Sb-Anteile hin. Der Sb-peak ist erwartungsgemäß klein und entspricht einer ML Sb. In Abb. 4.4 a) ist dieser peak vergrößert dargestellt, zusätzlich sind, als unterbrochene Linien, die Simulationen für den Einbau von Sb in die Grenzfläche zum Silicium, d.h. in die Grenze zwischen Si und TiSi_x und für die vollständige Segregation an die Oberfläche eingezeichnet. Beide Simulationen passen nicht zu den Messwerten. Die Form des Sb-peak in Abb. 4.4 a) kann nur modelliert werden, wenn man annimmt, dass etwa $\frac{1}{3}$ ML Sb an der Grenze TiSi_x | Ti eingebaut werden und die restlichen $\frac{2}{3}$ ML Sb an die Oberfläche segregieren. Auch die für die späteren Untersuchungen hergestellten dünnen Proben (Abb. 4.4 b)) lassen sich nach diesem Ansatz simulieren, jedoch bewegen sich diese Proben an der Auflösungsgrenze der RBS für Tiefeninformationen. Deshalb kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ein Teil des Sb in oberflächennahen Bereichen bzw. in der amorphen TiSi_x -Schicht befindet.

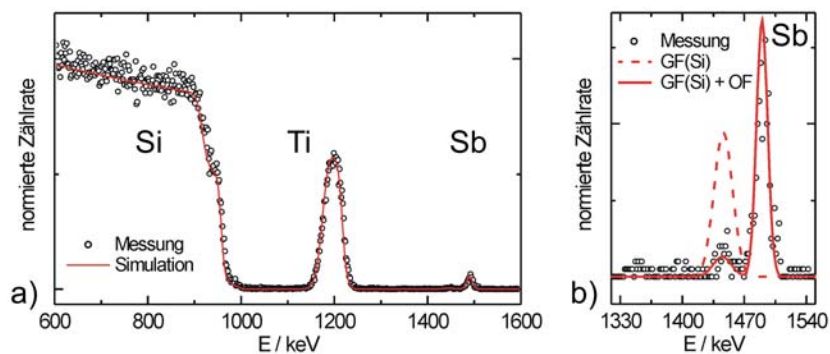


Abb. 4.5: RBS-Spektren mit Simulationen für die Abscheidung von 22 nm Ti unter einem ständigen Sb-Fluss bei 500°C . Das Spektrum b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung des Spektrums a) dar. Die Simulation zeigt den Einbau von etwa 0,15 ML Sb in die Grenzfläche Si | TiSi_2 .

Durch die Reaktive Abscheidung von Ti bei 500°C kommt es zur Bildung von kristallinen TiSi_2 -Schichten. Die simultane Abscheidung von Ti und Sb führt, auch bei diesen Temperaturen, nicht zu einer vollständigen Segregation des Sb. Die RBS-Untersuchungen (Abb. 4.5) zeigen, dass etwa 0,15 ML Sb in die Grenzfläche zwischen Si und TiSi_2 eingebaut werden. Ein nachweisbarer Einbau in die Silicidschicht findet nicht statt. Auf der Oberfläche wurde eine Sb-Flächendichte von 1,1 ML gemessen. Auch in diesem Fall ist die ständige Neutermiierung der Oberfläche für die unvollständige Segregation verantwortlich. Proben die mit einer Ausgangsbedeckung von 1 ML Sb (ohne weitere Sb-Abscheidung) hergestellt wurden, zeigen keinen Einbau von Sb in die Si | TiSi_2 - Grenzschicht (Abb. 4.6).

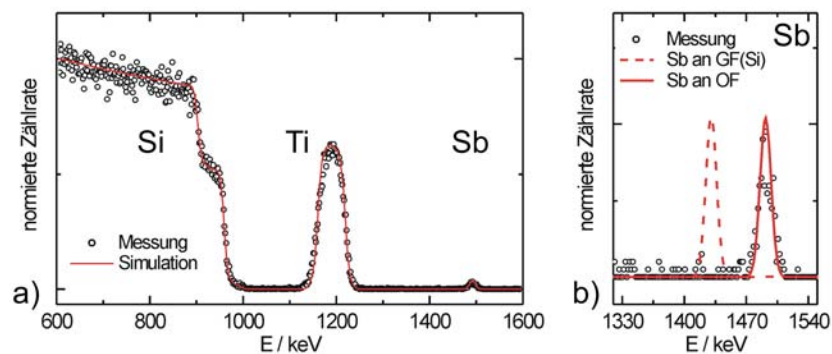


Abb. 4.6: RBS-Spektren mit Simulationen für die Abscheidung von 30 nm Ti auf mit 1 ML Sb terminiertes Si(001) bei $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$. Das Spektrum b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung des Spektrums a) dar. Ein nachweisbarer Einbau von Sb in die Grenzfläche zwischen Si und TiSi_2 findet nicht statt.

Das dritte untersuchte Silicid ist das Nickeldisilicid. Hierbei betrug die niedrigste Herstellungstemperatur 350°C. Die NiSi_2 -Proben zeigen ein ausgeprägtes Inselwachstum, das führt in den RBS-Spektren zu stark abgerundeten peak-Formen (Abb. 4.7).

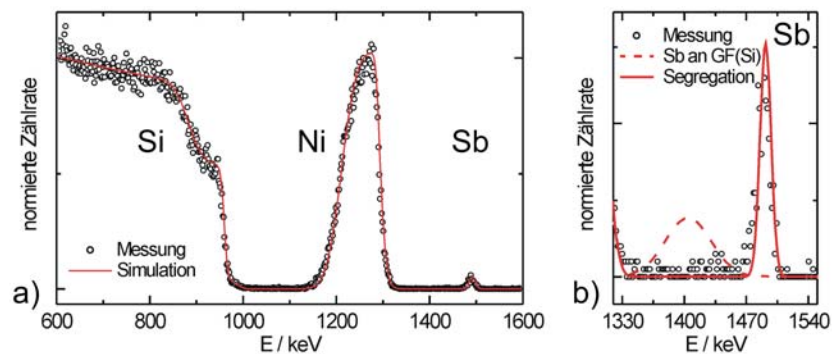


Abb. 4.7: RBS-Spektrum für eine Probe, welche durch simultane Abscheidung von Ni und Sb bei $T_{\text{Sub}}=350^\circ\text{C}$ hergestellt wurde. Simulationen für den Einbau von Sb in die Grenzschicht Si | NiSi_2 und für die Segregation an die Oberfläche sind eingefügt. Das Spektrum b) stellt eine Ausschnittsvergrößerung des Spektrums a) dar.

Die simultane Abscheidung von Ni (Ni-Rate = 4,1 ML/min = 0,05 Å/s) und Sb (Sb-Rate = 1,9 ML/min) bei 350°C führt zu einer vollständigen Oberflächensegregation des Antimons (Abb. 4.7 b)). Die nach der Abscheidung nachweisbare Sb-Menge betrug $6,9 \cdot 10^{14}$ Atome/cm² (1,0 ML Sb), d.h. trotz des ständigen Sb-Flusses bindet nur jeweils eine Monolage Sb mit der Probenoberfläche.

4.1.3 Desorption

Die in den nachfolgenden Kapitel (4.2 bis 4.4) vorgestellten Ergebnisse beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf Proben, die mit einer Ausgangsbedeckung von einer Monolage Sb hergestellt wurden. Während der Metall-Abscheidung wurde kein weiteres Sb angeboten. Die Zeit, welche von der Terminierung mit Sb bis zum Ende der Metall-Abscheidung vergeht beträgt für die untersuchten Proben jeweils 25 Minuten. Da das Antimon möglichst während des gesamten Abscheideprozesses das Silicidwachstum beeinflussen soll, waren Untersuchungen zur Desorption dieser einen Monolage Sb von der Probenoberfläche notwendig. Diese Untersuchungen wurden ebenfalls mittels RBS durchgeführt. In Abb. 4.8 sind die nach dem Silicidwachstum nachgewiesenen, d.h. auf den Proben verbliebenen Sb-Flächendichten aufgetragen. Zusätzlich wurden Si(001)-Substrate untersucht, die mit Sb terminiert und dann für 25 Minuten bei den jeweiligen Temperaturen gehalten wurden ohne dass eine Metall-Abscheidung stattfand.

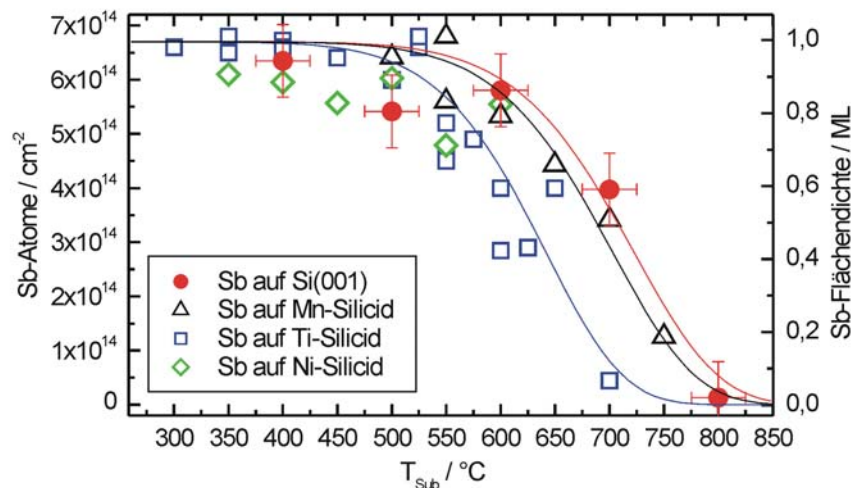


Abb. 4.8: Sb-Flächendichte auf den Proben nach erfolgter Metallabscheidung in Abhängigkeit von der Substrattemperatur. Bei den Vergleichsproben (volle Symbole) fand keine Metallabscheidung statt (Verweilzeit bei T_{Sub} jeweils 25 min).

Die Ergebnisse zeigen, dass ab Temperaturen von etwa 600°C eine nicht zu vernachlässigende Sb-Desorption einsetzt. Die Werte für die Proben ohne Metallabscheidung (volle Symbole) entsprechen im Wesentlichen denen für die

Mangansilicidproben. Bei den Titansilicidproben setzt die Desorption 50 K-100 K früher ein. Die Nickelsilicidproben wurden nur bis 600°C untersucht, zeigen aber bis zu diesen Temperaturen ein vergleichbares Verhalten.

4.1.4 Zusammenfassung

Die LEED-Untersuchungen zeigen, dass die Oberfläche Si(001)-Sb eine geringere atomare Ordnung als die Sb-freie Si(001)-Ausgangsoberfläche aufweist. Weiterhin ist die Ordnung in der Struktur der Sb-Oberfläche von der Terminierungstemperatur abhängig. Diese Befunde stimmen mit der Literatur zur Oberfläche Si(001)-Sb (siehe Kapitel 2.1.2) überein. Die Untersuchungen zur Segregation des Antimons zeigen, dass es bei der Reaktiven Abscheidung von Mangan und Nickel bei den untersuchten Temperaturen im Rahmen der Genauigkeit der RBS zu keinem Einbau von Sb in die Silicid | Si - Grenzfläche bzw. in die wachsende Silicidschicht kommt. Dies gilt sowohl für die simultane Abscheidung von Sb und Mn bzw. Sb und Ni, als auch für die Metallabscheidung auf Si(001)-Sb. Für das Titansilicid-System führt die simultane Abscheidung von Sb und Ti zu einem Einbau von Sb in innere Grenzflächen. Für den Fall der Titanabscheidung auf Si(001)-Sb, d.h. ohne ein zusätzliches Sb-Angebot, zeigen die RBS-Untersuchungen die vollständige Segregation des Antimons. In den TiSi_2 -Schichten wurde kein Sb nachgewiesen, dies steht in Übereinstimmung mit der Literatur¹⁰¹ zur Dotierung von TiSi_2 mit Sb. Eine Besonderheit stellen die Ti-Abscheidungen bei Temperaturen dar, bei denen sich nur eine dünne amorphe TiSi_x -Schicht ausbildet. Die RBS-Spektren zeigen für diese Proben, dass ein Teil des Sb in die Grenze zwischen amorphem TiSi_x und metallischem Ti eingebaut wird. Ein begrenzter Einbau von Sb in die amorphe TiSi_x -Schicht kann nicht ausgeschlossen werden.

Die Auswertung der nach der Probenherstellung auf den Oberflächen nachweisbaren Sb-Flächendichte zeigt, dass ab Substrattemperaturen von 600°C, bei den hier verwendeten Prozesszeiten von 25 Minuten, die Desorption des Sb nicht mehr zu vernachlässigen ist. Von der ursprünglich vorhandenen einen Monolage ist nach einer Abscheidung bei $T_{\text{Sub}}=650^\circ\text{C}$ maximal noch $\frac{1}{2}$ Monolage nachweisbar, Abscheidetemperaturen über 750°C drücken die Sb-Flächendichte unter die Nachweisgrenze der RBS.

4.2 Mangan - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)-Sb

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Reaktive Abscheidung von Mn auf Si(001) und auf Si(001)-Sb vorgestellt. Untersucht wurde der Substrattemperaturbereich von 500°C bis 750°C. Die Phasenanalyse ergab für alle untersuchten Proben die Bildung von $\text{MnSi}_{1,73}$. Die Ergebnisse beziehen sich, wenn nicht anders angegeben, auf die Abscheidung von 5 nm Mn. Durch die Silicidreaktion entsteht daraus ein Silicidvolumen, welches einer 14 nm dicken $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schicht entspricht.

4.2.1 Morphologie der Schichten

Erfolgt die Manganabscheidung auf Si(001), kommt es im gesamten untersuchten Temperaturbereich zu einem ausgeprägten Inselwachstum. Diese Inseln sind in den SEM-Aufnahmen (Abb. 4.9) als helle Strukturen zu erkennen, wobei unterschiedliche Inselformen auftreten. Auffallend sind unter anderem Inseln, welche eine hohe Asymmetrie im Verhältnis von Breite zu Länge aufweisen. Diese länglichen Inseln richten sich auf der Probenoberfläche bevorzugt entlang der $\langle 110 \rangle$ -Si-Richtungen aus. Mit steigender Substrattemperatur wird die Fläche der einzelnen Silicidinseln um einen Faktor 3-5 je 100°C größer, gleichzeitig sinkt jedoch die Inseldichte und der Anteil der vom Silicid bedeckten Substratoberfläche drastisch.

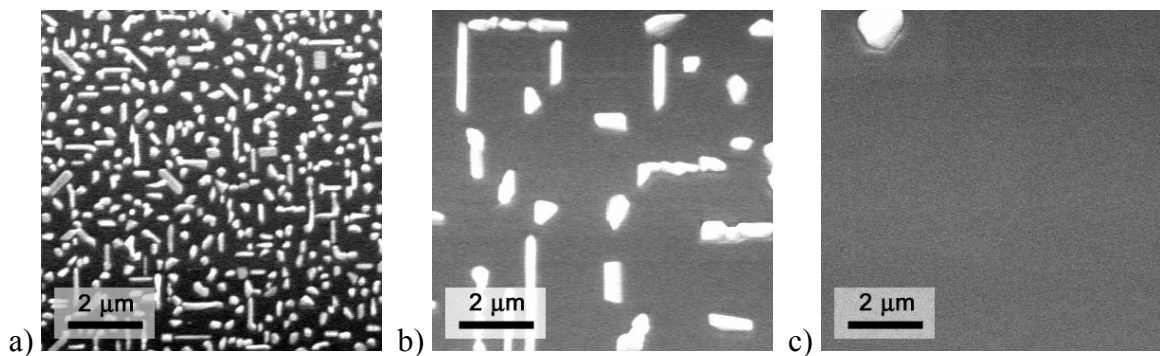


Abb. 4.9: SEM-Aufnahmen von $\text{MnSi}_{1,73}$ auf Si(001), entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Mn auf Si(001) bei einer Substrattemperatur von a) 500°C, b) 600°C und c) 700°C. Die Bildkanten sind entlang der $[110]$ -Si- und $[\bar{1}\bar{1}0]$ -Si-Richtung orientiert.

Bis zu Temperaturen von 650°C wurde nach der Abscheidung mittels RBS eine Mn-Flächendichte von $(0,4 \pm 0,1) \cdot 10^{17}$ Atome/cm² (entspricht 5 nm Mn) nachgewiesen. Für die bei Substrattemperaturen von 700°C und 750°C abgeschiedenen Schichten zeigen die RBS-Untersuchungen jedoch reproduzierbar eine deutlich geringere Mn-Menge und damit ein geringeres Silicidvolumen. Es besteht somit eine Diskrepanz zwischen abgeschiedener Mn-Menge und nach der Abscheidung auf der Oberfläche nachweisbarer Mn-Menge. Dies

tritt sowohl bei der Abscheidung auf Si(001) als auch auf Si(001)-Sb auf. Erste Untersuchungen hierzu zeigten, dass dieser Effekt bei höheren Abscheideraten nicht auftritt. Das deutet auf eine Desorption von nicht in Silicidform gebundenem Mn hin. Eine Desorption von nicht zu Silicid reagiertem Mn bei Temperaturen über 700°C wird auch von T. Nagao⁸⁵ berichtet. Die Löslichkeit von Mn in Silicium wird bei diesen Temperaturen als vernachlässigbar angesehen¹²⁴.

Die Reaktive Abscheidung von Mn auf Si(001)-Sb führt ebenfalls zur Bildung von $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln. Bis zu Temperaturen von 600°C zeigen die SEM-Aufnahmen Inseln, welche deutlich kleiner als bei den Sb-freien Vergleichsproben sind. Weitere Unterschiede sind die deutlich geringere (relative) Anzahl von länglichen Inseln und eine nahezu vollständige Bedeckung der Oberfläche mit Silicidinselfen (Abb. 4.10). Höhere Wachstumstemperaturen führen zu abnehmenden Silicid-Bedeckungsgraden und es treten auch wieder längliche Inseln auf. Das ist korreliert mit der Desorption des Sb bei diesen Temperaturen (Kapitel 4.1).

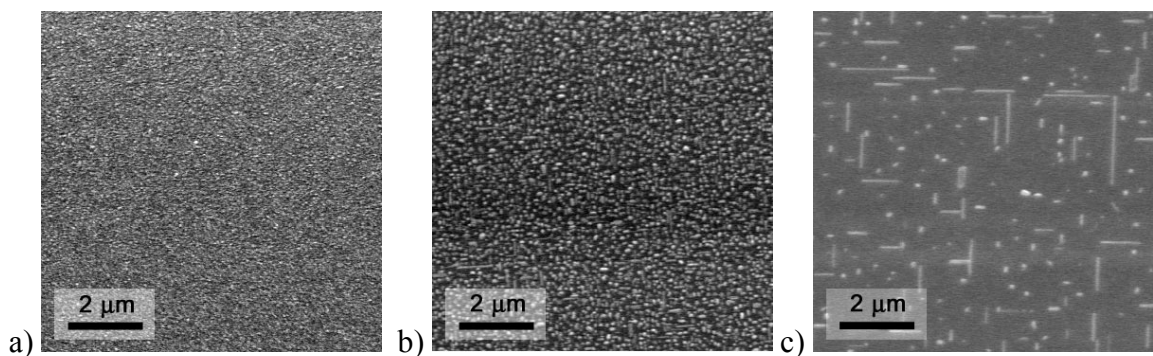


Abb. 4.10: SEM-Aufnahmen von $\text{MnSi}_{1,73}$ auf Si(001), entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Mn auf Si(001)-Sb bei einer Substrattemperatur von a) 500°C, b) 600°C und c) 700°C. Die Bildkanten sind entlang der [110]Si- und $[1\bar{1}0]$ Si-Richtung orientiert.

Eine quantitative Auswertung der SEM-Untersuchungen hinsichtlich der Inseldichten und der Silicid-Bedeckungsgrade in Abhängigkeit von der Temperatur ist in Abb. 4.11 dargestellt. Die ermittelten Inseldichten (Abb. 4.11 a)) können für die Abscheidung ohne surfactant mit einer Arrhenius-Funktion beschrieben werden. Dies ist das typische Verhalten, welches für thermisch aktivierte Prozesse zu erwarten ist. Für alle untersuchten Temperaturen werden mit surfactant deutlich höhere Inseldichten ermittelt. Bei 600°C beträgt der Unterschied zu den Vergleichsproben zwei Größenordnungen. Die graphische Darstellung der Temperaturabhängigkeit der Inseldichte für die Abscheidung auf Si(001)-Sb weist einen Knick bei etwa 650°C auf. Bei dieser Temperatur desorbieren bereits größere Anteile des Antimons (Kapitel 4.1.3), daher ist die effektive Substratoberfläche nicht mehr

vollständig mit Sb terminiert und es erfolgt eine Annäherung an die Inseldichte für Sb-freies Si(001).

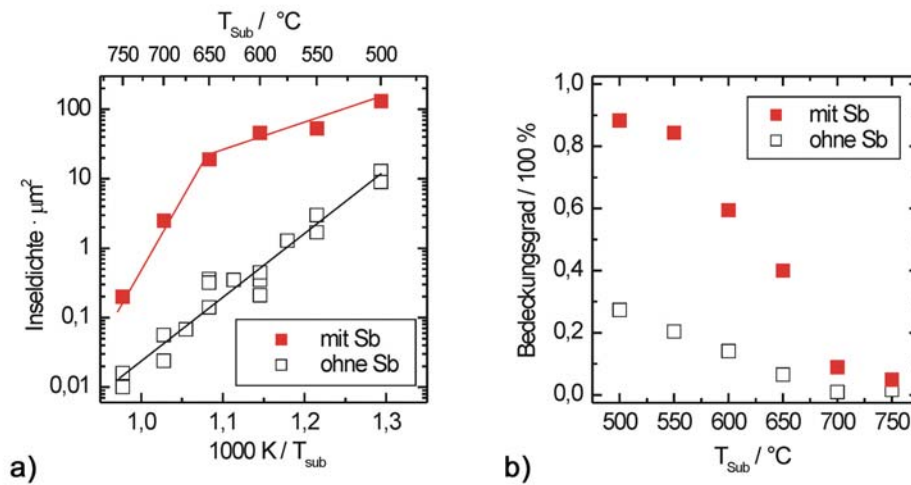


Abb. 4.11: Darstellung der a) $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseldichte und b) des Silicid-Bedeckungsgrades in Abhängigkeit von der Substrattemperatur für die Reaktive Abscheidung auf Si(001) (offene Symbole) und auf Si(001)-Sb (volle Symbole)

Ein ähnliches Bild zeigt die Auswertung hinsichtlich der Silicid-Bedeckungsgrade (Abb. 4.11 b)). Mit einer Sb-Terminierung werden generell höhere Bedeckungsgrade erreicht. Für Proben, welche mit surfactant bei Temperaturen von 500 $^\circ\text{C}$ und 550 $^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, liegt der Bedeckungsgrad bei über 80 %. Die Vergleichsproben, d.h. Proben ohne surfactant, erreichen in diesem Temperaturbereich nur Werte von 20-30 %. Mit steigender Substrattemperatur sinkt für beide Systeme der Bedeckungsgrad und der Unterschied zwischen den beiden Probenarten wird geringer. Ab Substrattemperaturen von 700 $^\circ\text{C}$ verhalten sich beide Probenarten im Wesentlichen gleich, was sowohl auf die Sb-Desorption, aber auch auf die Mn-Desorption zurückzuführen ist.

Wie aus den fast geschlossenen $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schichten (siehe SEM-Aufnahmen in Abb. 4.10) zu erwarten war, zeigt sich in den RBS-Untersuchungen, dass sich das Mn über eine geringere Tiefe verteilt, wenn die Mn-Abscheidung auf Si(001)-Sb erfolgt. Die Spektren in Abb. 4.12 zeigen die RBS-Messungen von Proben, welche mit bzw. ohne surfactant bei einer Substrattemperatur von 600 $^\circ\text{C}$ hergestellt wurden. Dabei ist deutlich eine Verbreiterung des Mn-peaks im Falle des Wachstums ohne Sb zu sehen, d.h. die Ausdehnung der Inseln senkrecht zu Oberfläche ist größer. Gleichzeitig erreicht der Mn-peak nicht die Höhe, welche für eine geschlossene $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schicht zu erwarten wäre. Der Mn-peak für die Proben mit Sb ist höher und hat eine geringere Breite, d.h. er entspricht wesentlich besser der simulierten idealen $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schicht. Anzumerken ist, dass aus RBS-Messungen nicht geschlossen werden kann, ob die $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln in das Substrat hinein oder aus dem Substrat heraus wachsen.

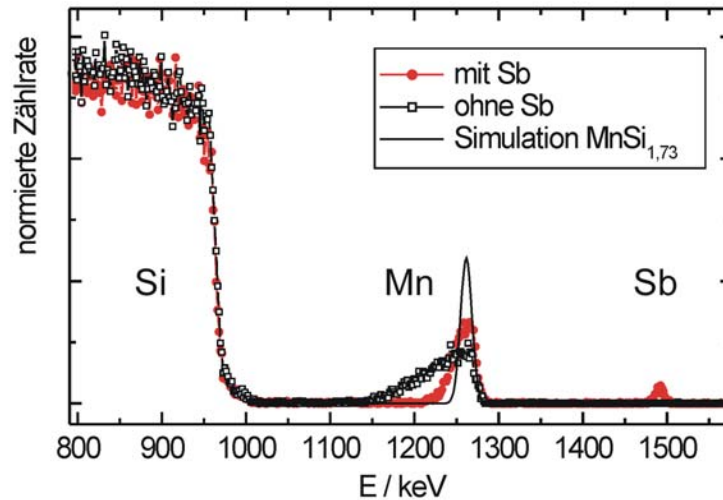


Abb. 4.12: RBS-Spektren für MnSi_{1,73} auf Si(001) hergestellt mittels Reaktiver Abscheidung von Mn auf Si(001) bzw. Si(001)-Sb bei 600°C, sowie die Simulation einer idealen MnSi_{1,73}-Schicht. Mit surfactant wird eine geringere Tiefenverteilung für das Mangan gemessen.

Die TEM-Untersuchungen können diese Frage klären. Sie wurden weiterhin durchgeführt um die Morphologie der MnSi_{1,73}-Schichten genauer zu untersuchen. Die TEM-Aufnahmen (Abb. 4.13) zeigen für das Wachstum ohne surfactant unterschiedlich geformte MnSi_{1,73}-Inseln. Die Querschnittsaufnahmen stellen Schnitte entlang einer <110>Si-Ebene dar. Somit werden die in Aufsichtsaufnahmen erkennbaren länglichen Kristalle zum Teil längs und zum Teil quer geschnitten. Es ist zu erkennen, dass die Inseln deutlich aus der Si-Oberfläche herausragen. Verstärkt wird dieser Eindruck dadurch, dass sich um die Inseln grabenartige Strukturen gebildet haben. Die einzelnen MnSi_{1,73}-Kristalle liegen häufig in einer Mulde und sind nur bis zur halben Höhe im Silicium eingebettet.

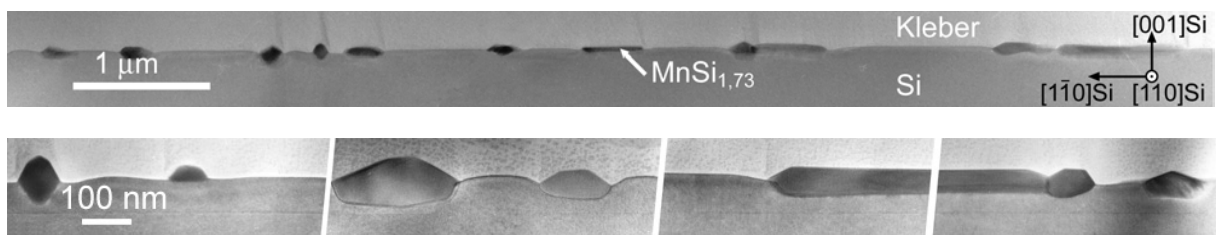


Abb. 4.13: TEM-Querschnitte für Proben, welche ohne surfactant bei 600°C hergestellt wurden. Die MnSi_{1,73}-Inseln liegen in Mulden und sind nur bis zur halben Höhe im Silicium eingebettet.

Aus der Oberfläche herausragende MnSi_{1,73}-Inseln können nur durch einen lateralen Si-Transport zu den Silicidinseln entstehen. Aus der Volumenbilanz (Tabelle 2.1 / Seite 18) folgt, dass das lateral transportierte Si-Volumen gleich dem 1,04fachen des über die Si-Oberfläche herausragenden MnSi_{1,73}-Inselvolumens ist.

Das Erscheinungsbild der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln, welche unter dem Einfluss des surfactant Sb gewachsen wurden, ist ein anderes. Typisch ist hier, dass die Inseln in das Substrat hinein wachsen. Die Abb. 4.14 zeigt unterschiedliche Inselformen, jedoch fehlen weitestgehend die für das Sb-freie Wachstum typischen länglichen Kristallite. Die Oberfläche der Proben ist wesentlich ebener als bei den Vergleichsproben. Es sind keine Mulden bzw. grabenartigen Strukturen zu erkennen. Die Inseln sind deutlich kleiner, dafür aber dichter und es gibt keine ausgedehnten inselfreien Bereiche auf dem Substrat. Sowohl die Probe von Abb. 4.13 als auch die Probe von Abb. 4.14 wurden bei 600°C mit gleichen Abscheidezeiten hergestellt, jedoch war die Manganrate für die Probe mit surfactant etwas geringer, so dass die Silicidvolumina nicht absolut vergleichbar sind.

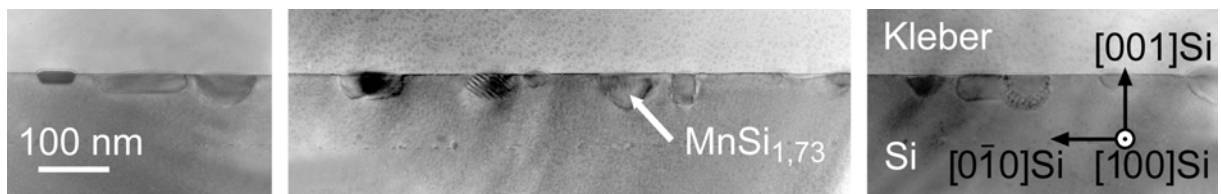


Abb. 4.14: TEM-Querschnitte für Proben, welche mit dem surfactant Sb bei 600°C hergestellt wurden. Die $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln wachsen in das Substrat hinein. Es sind keine Mulden bzw. Grabenstrukturen zu erkennen.

Nicht nur Proben die mit vollständiger Sb-Terminierung hergestellt wurden zeigen interessante Eigenschaften. Schon eine Bedeckung von 0,03 ML Sb verzehnfacht die Inseldichte bei 600°C und sorgt für eine Verdoppelung des Silicidbedeckungsgrades. Im Bereich von 0,03 bis 0,3 ML zeigen die $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schichten eine Art von Selbstorganisation (Abb. 4.15).

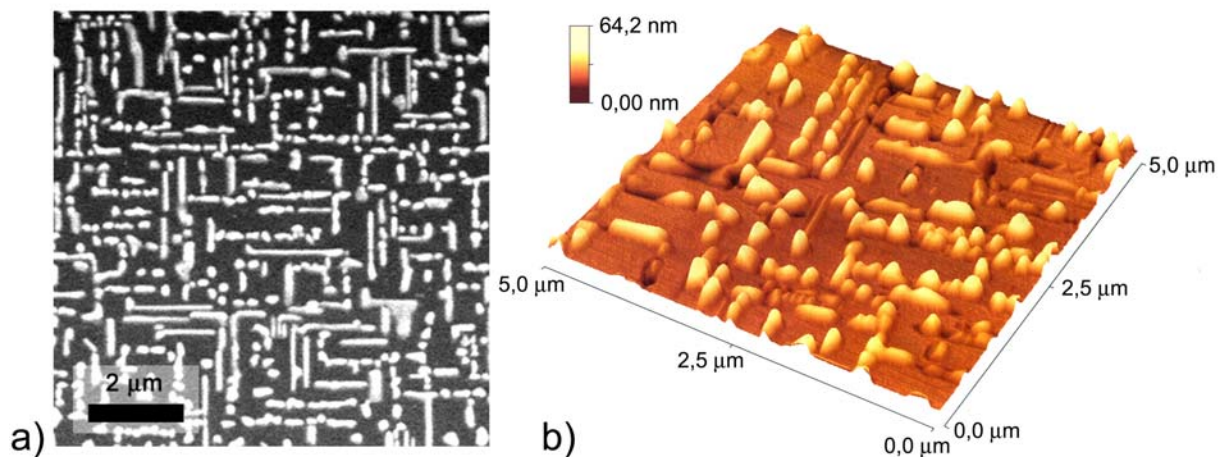


Abb. 4.15: a) SEM-Aufnahme und b) AFM-Messung für $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schichten, die bei 600°C und einer Sb Bedeckung von 0,15 Monolagen hergestellt wurde. Nicht nur die länglichen sondern auch die kleinen Inseln richten sich entlang der $\langle 110 \rangle \text{Si}$ -Richtungen aus.

Es bilden sich ausgeprägte Ketten von kleinen runden Inseln, die ebenso wie die großen länglichen Inseln entlang der $\langle 110 \rangle$ Si-Richtungen orientiert sind. Die länglichen Inseln, welche bevorzugt ohne surfactant wachsen, sind von grabenartigen Strukturen umgeben. Proben die mit Sb-Bedeckungen über 0,30 ML gewachsen wurden, sind in ihrer Erscheinungsform den Schichten mit voller Sb-Bedeckung (1 ML) schon sehr ähnlich.

4.2.2 Phasen und Orientierungen

Wie bereits zu Beginn des Kapitels 4.2 vorweggenommen, konnten bei allen untersuchten Proben ausschließlich die Höheren Mangansilicide (HMS), d.h. Phasen mit der Stöchiometrie von $\text{MnSi}_{1,73}$, nachgewiesen werden. Die Indizierung wird im Folgenden nach der Mn_4Si_7 -Struktur erfolgen (siehe auch Kapitel 2.3.1). Auf Grund der Unterschiede in der Kristallstruktur von Silicium und den HMS sowie den Symmetrieeigenschaften der Substratoberfläche treten in diesem System eine Reihe von Orientierungsbeziehungen und Domänen auf. Jedoch können alle Resultate der Beugungsexperimente mit der Struktur des Mn-Subgitters (Abb. 2.8) erklärt werden, dass zeigten Strukturuntersuchungen, welche ausführlich in der Dissertation von A. Mogilatenko⁷⁸ beschrieben sind.

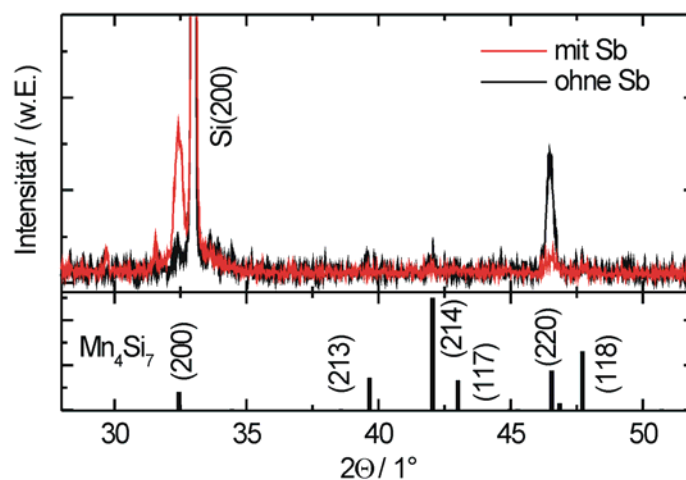


Abb. 4.16: Ergebnisse der XRD-Messungen an Proben, die bei 550°C hergestellt wurden. Mit surfactant wachsen die Silicidinseln bevorzugt mit einer Textur $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ und ohne surfactant mit einer $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ -Textur.

Die XRD-Untersuchungen (Abb. 4.16) zeigen, dass beim Wachstum der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln bestimmte Orientierungsbeziehungen bevorzugt werden, d.h. eine Texturierung auftritt. Ohne surfactant wachsen die Silicidinseln bevorzugt mit $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$. Die TEM-Untersuchungen (siehe auch Abb. 4.18 a)) haben für diese Texturierung auch die Orientierungen der Silicidkristalle in der Si-Ebene aufgeklärt. In Abb. 4.17 sind schematische Darstellungen für diesen Orientierungstyp ($[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$) zu sehen.

An diesem Beispiel soll auch die Vielfalt der möglichen Domänen erläutert werden. Der „Grundbaustein“ dieses Orientierungstyps ist, dass eine $\langle 110 \rangle \text{Mn}_4\text{Si}_7$ -Richtung (die Diagonale der Grundfläche einer Mn-Subzelle) senkrecht zur $\text{Si}(001)$ -Oberfläche und eine $\langle 441 \rangle \text{Mn}_4\text{Si}_7$ -Richtung (die Raumdiagonale einer Mn-Subzelle) entlang einer $\langle 110 \rangle \text{Si}$ -Richtung orientiert ist. Die c-Achse von Mn_4Si_7 liegt somit parallel zur $\text{Si}(001)$ -Ebene. Auf Grund der Symmetrie der $\text{Si}(001)$ -Ebene gibt es vier nicht unterscheidbare $\langle 110 \rangle \text{Si}$ -Richtungen, das führen zu zwei Domänen für die Ausrichtung $[\bar{4}41]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel \langle 110 \rangle \text{Si}$ und zu zwei weitere Domänen für $[441]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel \langle 110 \rangle \text{Si}$. Dreht man den Mn_4Si_7 -Kristall um 90° um die c-Achse entstehen 2+2 neue Domänen, da sich die Positionen der Mn-Atome an den Seitenflächen geändert haben. Im unteren Teil von Abb. 4.17 sind die verschiedenen möglichen Domänen durch die Projektion einer Mn-Subzelle auf die entsprechenden Si-Richtungen angedeutet. Eine Domäne diese Typs ist in Abb. 4.18 a) als real aufgenommenes Beugungsbild mit der dazugehöriger Simulation dargestellt.

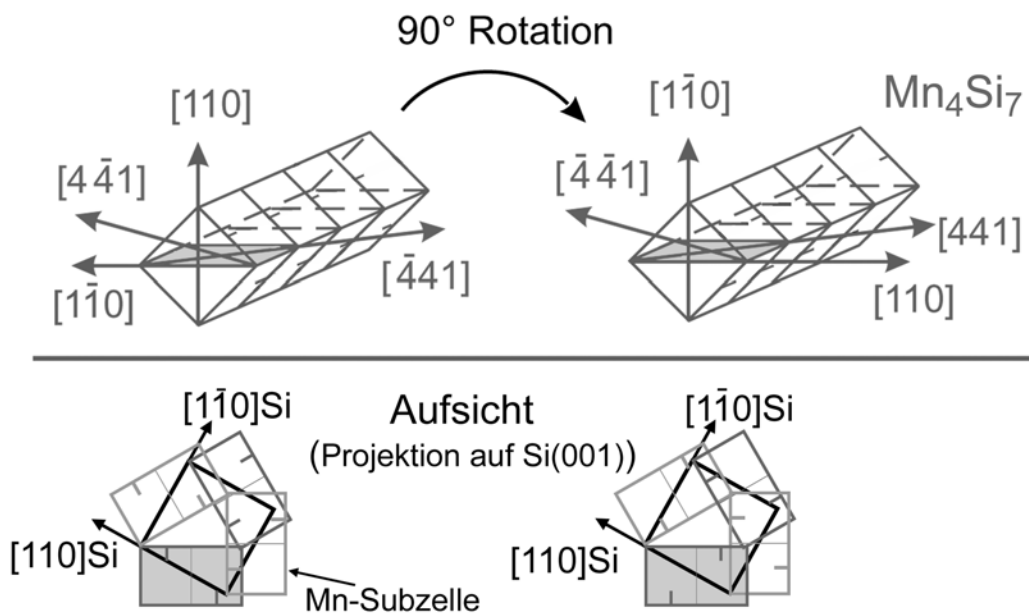


Abb. 4.17: Bei den Orientierungsbeziehungen des $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ -Typs ist eine $\langle 110 \rangle \text{Mn}_4\text{Si}_7$ -Richtung senkrecht zur $\text{Si}(001)$ -Oberfläche und eine $\langle 441 \rangle \text{Mn}_4\text{Si}_7$ -Richtung entlang einer $\langle 110 \rangle \text{Si}$ -Richtung orientiert (Richtungsvektoren in Skizze nicht maßstäblich). Durch Rotationen können mehrere Domänen entstehen.

Für das Wachstum ohne surfactant konnten mit Hilfe der TEM noch weitere Orientierungsbeziehungen nachgewiesen werden. Besonders häufig wurden Inseln mit der Orientierungsrelation $(3\bar{3}8)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (001)[110]\text{Si}$, d.h. mit einer Textur $[15\bar{1}54]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ gefunden. Eine weitere nachgewiesene niedrigindizierte Orientierungsbeziehung ist $(001)[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (001)[110]\text{Si}$, d.h. eine Orientierung mit

$[001]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$. Bei diesen Inseln ist somit die c-Achse des Mn_4Si_7 parallel zur c-Achse des Si orientiert. Eine Simulationen der für diese Orientierungen zu erwartenden XRD-Intensitäten ergab Werte kleiner als 1 %. Auf Grund des lokalen Charakters der TEM und der geringen Empfindlichkeit der XRD ist daher aus den vorliegenden Untersuchungen keine Aussage über die Häufigkeit der einzelnen Orientierungstypen möglich.

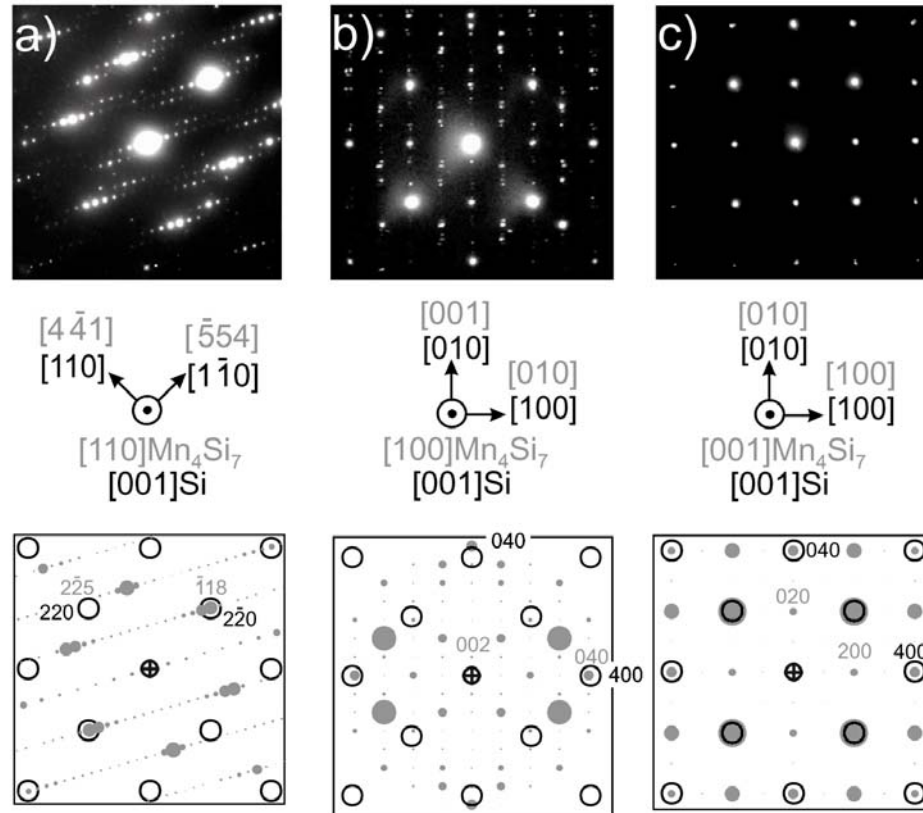


Abb. 4.18: TEM-Beugungsbilder (laterale Proben) für Mn_4Si_7 -Inseln auf $\text{Si}(001)$. Die Orientierung a) ist eine typische Orientierung für das Wachstum ohne surfactant. Die Orientierung b) wächst bevorzugt bei Anwesenheit von Sb. Die Orientierung c) wurde bei beiden Probenarten gefunden und entsteht wenn die Mn_4Si_7 -Zelle mit der c-Achse senkrecht auf dem $\text{Si}(001)$ steht. Volle Symbole bezeichnen die Reflexe des Mn_4Si_7 , offene Symbole die des Siliciumsubstrates.

Bei Schichten, welche mit dem surfactant Sb hergestellt wurden, zeigen die XRD-Messungen ein bevorzugtes Wachstum der Inseln mit $[010]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ bzw. $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ (siehe auch Abb. 4.16). Somit steht die a- bzw. die b-Achse des Mn_4Si_7 (eine der kurzen Seiten des HMS-Gitters) senkrecht zur Oberfläche des Siliciums. Auch für diese Textur war es möglich mittels TEM-Untersuchungen Orientierungsbeziehungen zu bestimmen: $(100)[010]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (001)[100]\text{Si}$ und $(010)[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel (001)[100]\text{Si}$, wobei wieder je 4 Domänen möglich sind. In Abb. 4.18 b) ist ein entsprechendes Beugungsbild mit der dazugehörigen Simulation zu sehen. Ebenfalls wurde für das Wachstum mit surfactant der Orientierungstyp

(001)[110] Mn_4Si_7 \parallel (001)[110]Si, d.h. c-Achse- Mn_4Si_7 \parallel c-Achse-Si, nachgewiesen (Abb. 4.18 c)). Anzumerken ist, dass der beim surfactant-gesteuerten Wachstum häufig auftretende Orientierungstyp, mit einer kurzen Seite (a- bzw. b-Achse) des Mn_4Si_7 -Gitters parallel zu der c-Achse des Siliciums, strukturell sehr ähnlich zu der Orientierung mit der langen Seite (c-Achse) des Mn_4Si_7 -Gitters parallel zur c-Achse des Siliciums ist. Würden die $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln dieser beiden Orientierungstypen im Volumen des Siliciums wachsen, so würden sie lediglich als verschiedene Domänen einer Orientierung angesehen werden.

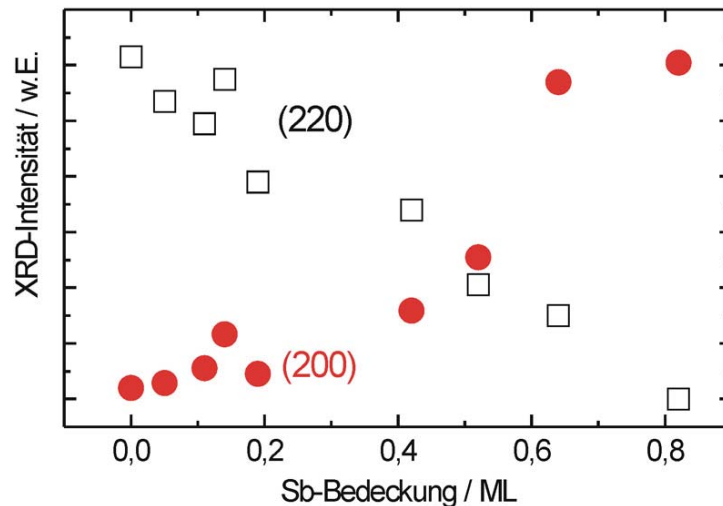


Abb. 4.19: XRD-Intensitäten der (220)- und (200)-Reflexe von Mn_4Si_7 in Abhängigkeit von der surfactant-Bedeckung. (Abscheidung von 5 nm Mn bei $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$)

Die XRD-Untersuchungen der Proben, die bei 600°C mit unterschiedlichen Sb-Bedeckungen hergestellt wurden, zeigen, dass sich der Übergang von der $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur (ohne Sb) zu der $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur (mit Sb) mit der surfactant-Konzentration steuern lässt (Abb. 4.19). Die Intensität des (220)-Reflexes wird mit zunehmender Sb-Bedeckung schwächer, gleichzeitig steigt die Intensität für den (200)-Reflex an.

4.2.3 Diskussion

Die Ergebnisse zur Reaktiven Abscheidung von Mn auf Si(001) ohne Sb-Terminierung zeigen, dass die gewählten Präparationsbedingungen zu einem ausgeprägten Inselwachstum führen. Im untersuchten Temperaturbereich von 500°C bis 750°C bilden sich $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln, welche deutlich voneinander separiert sind. Da die Mn-Atome die Distanz bis zur nächsten Silicidinsel überbrücken können, folgt dass sie auf der Si(001)-Oberfläche eine hohe Beweglichkeit haben.

Die Bildung von $\text{MnSi}_{1,73}$ ist bezüglich der umgesetzten Volumina mit einer Volumenabnahme verbunden. Aus 1,00 nm Silicium und 0,35 nm Mn bilden sich 0,96 nm $\text{MnSi}_{1,73}$. Da beim Wachstum ohne surfactant die Inseln deutlich aus dem Silicium herausragen, muss ein wesentlicher lateraler Si-Transport stattfinden. Ein weiterer Beleg für die laterale Si-Diffusion sind die beobachteten Gräben um die Silicidinseln.

Es wachsen unterschiedlich geformte Inseln, wobei längliche Inseln, die entlang der $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ -Richtungen orientiert sind, ein markantes Merkmal dieser Proben sind. Die höhere Wachstumsrate entlang einer $\langle 110 \rangle_{\text{Si}}$ -Richtungen, kann durch eine erhöhte Reaktivität der entsprechenden Grenzfläche hervorgerufen werden aber auch die Folge eines ungleichmäßigen Materialtransportes sein. Die stark von der Richtung abhängigen Diffusionsbarrieren auf der rekonstruierten $\text{Si}(001)(2 \times 1)$ -Oberfläche führen zu einem anisotropen Transport, jedoch sind die Ausdehnungen der (2×1) -Domänen typischerweise wesentlich kleiner als die der Silicidinseln und daher nicht ohne weiteres als Erklärung für die beobachteten Inselnformen geeignet.

Die Untersuchungen (XRD und TEM) der Orientierungsbeziehung der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln zum Si-Substrat zeigten, dass unterschiedlich orientierte Silicidinseln wachsen, wobei zu den einzelnen Orientierungstypen jeweils mehrere Domänen möglich sind.

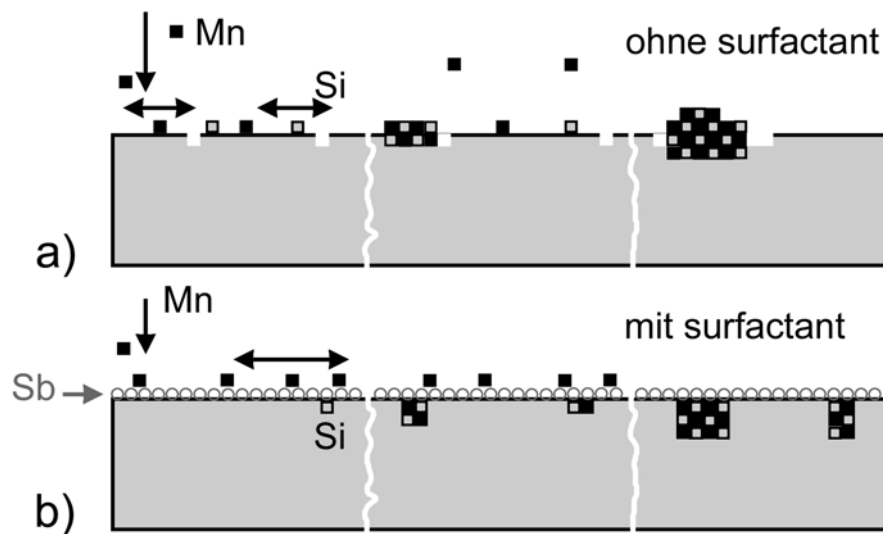


Abb. 4.20: Modelle für das $\text{MnSi}_{1,73}$ -Wachstum a) ohne und b) mit surfactant; zeitliche Entwicklung von links nach rechts

Hinsichtlich einer Modellvorstellung (Abb. 4.20 a) für das $\text{MnSi}_{1,73}$ -Wachstum auf $\text{Si}(001)$ kann man zusammenfassen, dass die Bildung der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln und der sie umgebenden Grabenstrukturen die laterale Diffusion von Mn- und Si-Atomen erfordert, wobei beide Spezies auf der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche eine hohe Beweglichkeit haben. Höhere Substrattemperaturen führen zu einer stärkeren Diffusion und damit zur Bildung größerer Inseln, bei gleichzeitig fallender Inseldichte. Auf Grund der Kristallstruktur des Substrates

und der HMS wachsen Inseln mit unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen. Insgesamt sind die Befunde zur Morphologie der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schichten und zur Phasenbildung in Übereinstimmung mit älteren Arbeiten⁸¹, bei denen höhere Raten und größere Mn-Mengen verwendet wurden.

Die Reaktive Abscheidung von Mn auf Sb-terminiertes Si(001) führt ebenfalls zum Wachstum von $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln. Im gesamten untersuchten Temperaturbereich wurde, bezogen auf die Proben ohne surfactant, eine deutliche Zunahme der Inseldichte beobachtet, wobei bei $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ der Unterschied zwei Größenordnungen beträgt. Da Wachstumstemperaturen über 600°C zu einer Desorption des Sb von der Probenoberfläche führen, ist verständlich, weshalb bei einer weiteren Steigerung der Substrattemperatur der surfactant-Effekt geringer wird.

Damit die beobachteten Silicidinseln entstehen und wachsen können, muss eine Reaktion zwischen dem abgeschiedenen Mangan und dem Silicium des Substrates stattfinden. In welcher Weise Sb an dieser chemischen Reaktion teilnimmt, ist aus den durchgeführten Experimenten nicht ablesbar.

Die kritische Keimgröße wird thermodynamisch unter anderem von der Oberflächenenergie bestimmt. Die Terminierung der Substratoberfläche mit dem surfactant verringert die effektiven Werte für die Oberflächenenergien und führt damit zu einer geringeren kritischen Keimgröße (Kapitel 2.1.4). Eine verringerte kritische Keimgröße führt zu einer höheren Keimbildungsrate und damit zu einer höheren Inseldichte.

MBE-Prozesse laufen jedoch weit entfernt vom thermodynamischen Gleichgewicht ab, weshalb auch kinetische Betrachtungen wichtig sind. Die Silicidinseln sind in Folge der surfactant-Wirkung wesentlich kleiner und haben eine eher runde Form. Gleichzeitig wird die Oberfläche nahezu vollständig von ihnen bedeckt. Es findet somit nahezu kein Netto-Materialtransport auf der Oberfläche statt. Die erste mögliche Erklärung hierfür ist eine verringerte effektive Diffusionslänge für das Mn auf der Sb-terminierten Oberfläche. Ein weiteres Modell, dass die Beobachtungen erklären kann, ist folgendes: Eine Terminierung bzw. Passivierung der Proben- bzw. Inseloberflächen mit dem surfactant behindert die Anlagerung von Mn an bestehende Inseln und fördert damit die Bildung neuer Inseln. Bereits existierende Silicidinseln stellen somit keine bevorzugten Anlagerungsplätze dar. Zur Unterscheidung dieser beiden Ansätze sind weiterführende Untersuchungen mit atomarer Auflösung notwendig.

Die Silicidinseln wachsen bei Anwesenheit von einer ML Sb verstärkt in das Silicium hinein, und es bilden sich anders als im Fall ohne surfactant keine Gräben um die Silicidinseln. Die laterale Diffusion des Siliciums wird somit durch das surfactant Sb

unterdrückt, weiterhin kann man davon ausgehen, dass sich auf Grund der Sb-Bedeckung generell weniger Si-Atome auf der Oberfläche befinden.

Die Anwesenheit von Sb ändert nicht nur die Morphologie der Silicidschichten, sondern führt auch zu Änderungen in den Orientierungsbeziehungen der Silicidinseln zum Silicium-Substrat. Zeigen die $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln in XRD-Messungen ohne surfactant eine $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur, so bewirkt eine ML Sb ein Umklappen in eine $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur. Prinzipiell existieren auch hierfür zwei Erklärungsansätze. Zum einen ist ein direkter Einfluss des surfactant auf die Keimbildung möglich. Neben veränderten effektiven Oberflächen- und Grenzflächenenergien (z.B. durch Keimbildung unter der surfactant-Oberfläche) sind auch kinetische Veränderungen denkbar. Eine veränderte „Umgebung“ bei der Keimbildung kann somit direkt zur Bildung neuer Orientierungsbeziehungen führen. Die zweite Möglichkeit besteht darin, dass durch veränderte Diffusionsprozesse Inseln mit einer bestimmten Orientierungsbeziehung schneller wachsen. Somit würde es auch bei einer unveränderten Häufigkeit der verschiedenen Keim-Orientierungen zu einer volumenmäßigen Dominanz bestimmter Orientierungsbeziehungen kommen.

Das Wachstums von $\text{MnSi}_{1,73}$ auf Si(001)-Sb lässt sich in folgendem Modell zusammenfassen (Abb. 4.20 b)): Durch die Terminierung der Substratoberfläche mit einer Monolage Antimon wird sowohl die Diffusion von Mn als auch von Si beeinflusst, wobei die laterale Si-Diffusion im Wesentlichen unterbunden wird. Es wächst eine hohe Dichte von Silicidinseln mit unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen, wobei die Aufklärung der Prozesse auf atomarer Ebene weiterer Untersuchungen bedarf.

Die Ergebnisse der Experimente mit Sb-Bedeckungsgraden im Bereich von 0-1 ML zeigen, dass schon kleinste Sb-Mengen das Silicidwachstum beeinflussen können. Eine Erklärung für das Entstehen der Inselketten im Bereich von 0,03 bis 0,30 ML Sb ist auf Grund der begrenzten Zahl von Untersuchungen noch nicht möglich. Spannungen in den Oberflächen können für diese Ausrichtung verantwortlich sein.

4.2.4 Zusammenfassung

Der Einfluss des surfactant Sb auf das Anfangsstadium des Schichtwachstums von $\text{MnSi}_{1,73}$ auf Si(001) wurde für das Verfahren der Reaktiven Abscheidung untersucht. Für die Versuche wurde die Substrattemperatur im Bereich von 500°C bis 750°C variiert. Für eine effektive Beeinflussung des Silicidwachstums sollte die Substrattemperatur nicht höher als 600°C liegen, da Substrattemperaturen größer als 600°C zu einer nicht zu vernachlässigenden Desorption des Sb führen. Als einzige Silicidphase wurde $\text{MnSi}_{1,73}$

nachgewiesen. Antimon segregiert während der Reaktiven Abscheidung des Mangans an die Oberfläche und verändert durch seine Anwesenheit sowohl die Morphologie als auch die Orientierung der wachsenden $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln.

Das surfactant Sb verursacht eine bis zu 100fach höhere Inseldichte und es kommt zu einer fast vollständigen Bedeckung der Si-Oberfläche mit dem Silicid. Die Mangansilicidinseln wachsen unter der Wirkung des surfactant bevorzugt in das Substrat hinein. Daraus folgt, dass das surfactant Sb die Diffusion des Si auf der Si(001)-Oberfläche unterdrückt. Sowohl mit als auch ohne surfactant wachsen Inseln mit unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen zum Si-Substrat. Die XRD-Untersuchungen zeigen ein Umklappen von einer ohne Sb bevorzugten $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur in eine $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur mit surfactant. Die TEM-Untersuchungen fanden weitere Orientierungsbeziehungen, welche in der XRD nicht nachweisbar waren.

Als Fazit der Untersuchungen kann man zusammenfassen, dass es durch die Terminierung der Si(001)-Oberfläche mit Antimon möglich ist, auch bei hohen Substrattemperaturen und niedrigen Mn-Raten nahezu geschlossene $\text{MnSi}_{1,73}$ -Schichten zu wachsen. Auch mit dem surfactant Sb entstehen, bei der Reaktiven Abscheidung von Mn auf Si(001), unterschiedlich orientierte Silicidinseln. Weiterführende Untersuchungen bieten sich bezüglich der Aufklärung der Diffusionsprozesse auf atomarer Ebene und der Untersuchung der Inselketten bei Submonolagen-Bedeckungen von Sb an.

4.3 Titan - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)-Sb

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Reaktive Abscheidung von Ti auf Si(001) und auf Si(001)-Sb vorgestellt. Untersucht wurde der Substrattemperaturbereich von 300°C bis 750°C. Die Phasenanalyse zeigte, dass sich in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur unterschiedliche Silicidphasen ausbilden. Bei Temperaturen unter 400°C wurden amorphe TiSi_x -Schichten und bei Temperaturen über 400°C kristalline C49- TiSi_2 -Schichten nachgewiesen. Die abgeschiedene Ti-Menge entspricht für alle Proben dem Äquivalent einer 5 nm dicken Titanschicht. Daraus kann sich ein Titandisilicidvolumen bilden, welches einer 12 nm dicken Silicidschicht entspricht.

4.3.1 Morphologie der Schichten

Die Reaktive Abscheidung von 5 nm Ti auf Si(001) führt bei Substrattemperaturen kleiner 700°C zur Bildung zusammenhängender Silicidschichten. Diese Silicidschichten zeigen in Abhängigkeit von der Wachstumstemperatur unterschiedliche Oberflächen-Morphologien. Höhere Substrattemperaturen als 700°C führen zu einem Wachstum von Silicidinseln, welche deutlich voneinander separiert sind.

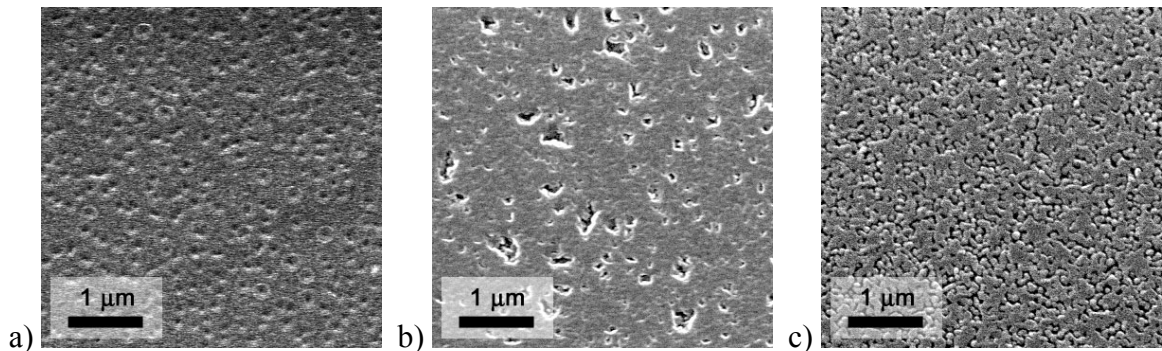


Abb. 4.21: SEM-Aufnahmen von Titansilicid-Oberflächen, entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Ti auf Si(001) bei einer Substrattemperatur von a) 300°C, b) 500°C und c) 600°C.

Wie die SEM-Aufnahmen in Abb. 4.21 verdeutlichen, sind Löcher in den Silicidschichten ein deutliches Charakteristikum. Im Temperaturbereich von 300°C bis 400°C sind die Löcher klein, relativ dicht und können als pinholes bezeichnet werden. Mit steigender Substrattemperatur (400°C bis 600°C) werden die Strukturen größer. Es sind nahezu glatte Bereiche zu erkennen, in welchen sich kraterartige Strukturen gebildet haben. Ab $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ bilden sich zunehmend Graben- bzw. Koaleszenzstrukturen in den Schichten, welche bei noch höheren Abscheidetemperaturen durchgehende Gräben bilden und dazu führen, dass die Silicidinseln voneinander separiert werden.

Die Abscheidung der gleichen Ti-Menge auf Sb-terminiertes Si(001), d.h. auf Si(001)-Sb, führt zu veränderten Oberflächen-Morphologien. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 4.22) ergeben

für $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ unstrukturierte Oberflächen, welche weitestgehend pinhole-frei sind. Mit steigender Abscheidetemperatur werden auch für die Abscheidung auf Si(001)-Sb die Silicidschichten deutlich strukturierter. Anders als im Fall ohne Sb bilden sich im Bereich von 400°C bis 600°C keine ausgeprägten kraterförmigen Strukturen. Die Oberflächen erscheinen glatter als bei den Vergleichsproben, obwohl deutlich eine gewisse Rauigkeit zu erkennen ist. Ab $T_{\text{Sub}} = 600^\circ\text{C}$ beginnt wiederum der Übergang zum Inselwachstum und für Schichten, welche bei 700°C abgeschieden worden sind, ist kein Unterschied zwischen dem Wachstum mit oder ohne surfactant zu erkennen.

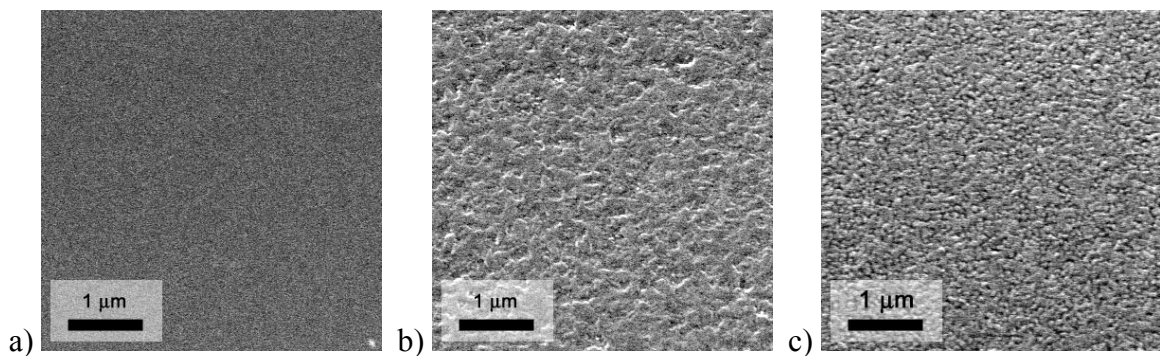


Abb. 4.22: SEM-Aufnahmen von Titansilicid-Oberflächen, entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Ti auf Si(001)-Sb bei einer Substrattemperatur von a) 300°C , b) 500°C und c) 600°C .

Wie TEM-Untersuchungen zeigen, führt die Reaktive Abscheidung bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ in beiden Fällen (Wachstum mit und ohne surfactant) zur Bildung von amorphen TiSi_x -Schichten. In Abb. 4.23 sind die Querschnittsaufnahmen einer bei 300°C auf Si(001) ohne surfactant gewachsenen Schicht zu sehen.

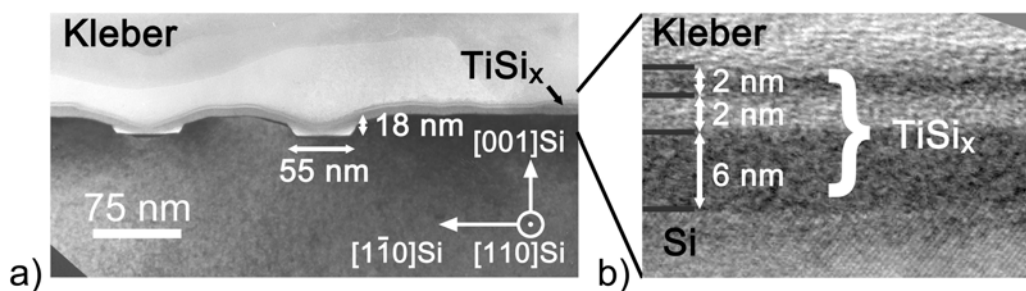


Abb. 4.23: TEM-Querschnittsaufnahme einer bei 300°C ohne surfactant gewachsenen TiSi_x -Schicht. Es haben sich Erosionsgebiete im Si-Substrat gebildet, welche 50-80 nm breit sind (a). Die amorphe TiSi_x Schicht ist etwa 10 nm dick, wobei in der Hochauflösung (b) eine Dreiteilung der Schicht zu erkennen ist.

Die amorphe Silicidschicht ist etwa 10 nm dick und man erkennt im oberen Drittel der Schicht einen hellen Streifen. Die Ursache für diese Struktur konnte noch nicht aufgeklärt werden. Es könnte sich sowohl um Bereiche mit unterschiedlicher Zusammensetzung als auch um ein Artefakt der Präparation der elektronenmikroskopischen Proben handeln. Als

deutliches Charakteristikum der Proben sind Absenkungen, welche am besten als Si-Erosionsgebiete zu beschreiben sind, zu erkennen (Abb. 4.23 a)). Aus diesen Bereichen wurde Silicium freigesetzt und ist in andere Regionen der Probe diffundiert. Betrachtet man diese Strukturen in höhere Auflösung, stellt man fest, dass die steilen Bereiche der seitlichen Flanken im Winkel mit den $\{111\}$ Si-Ebenen übereinstimmen. Die Erosionsgebiete sind nicht silicidfrei, sondern werden größtenteils von TiSi_x überwachsen.

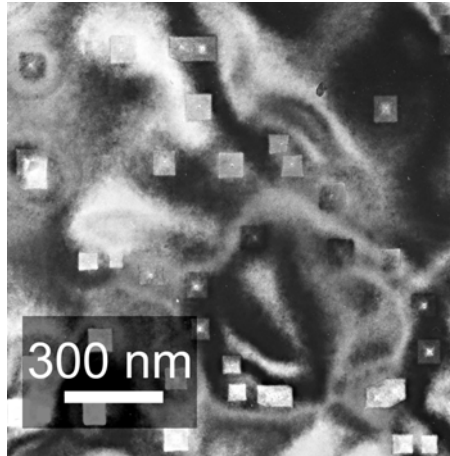


Abb. 4.24: Laterale TEM-Aufnahme für eine Probe, welche bei 300°C auf Si(001) ohne surfactant gewachsen wurde. Die amorphe TiSi_x -Schicht ist von quadratischen Erosionsgebieten durchsetzt. Die mittlere Kantenlänge der Quadrate beträgt etwa 73 nm.

Noch besser sind diese Erosionsstrukturen in lateralen TEM-Aufnahmen (Abb. 4.24) zu erkennen. Die Aufsichtsaufnahme zeigt deutlich quadratische Strukturen, welche teilweise wie Pyramiden aussehen. Falls die Seitenflächen von $\{111\}$ Si-Ebenen gebildet werden, würde dies zu einer „negativen“ Pyramide im Si-Substrat führen. Die Analyse von Abb. 4.24 ergab eine Dichte von 20 „Pyramiden“ pro μm^2 . Die Grundflächen sind nahezu quadratisch und haben eine mittlere Kantenlänge von 73 nm. Eine einfache Abschätzung (unter Annahme eines Wertes $x = 1$) ergibt, dass das Silicium, welches aus diesen Gebieten freigesetzt wird, etwa 30-40 % der Menge des Siliciums entspricht, welche für die Bildung der TiSi_x -Schicht benötigt wird. Das zeigt, dass die Si-Diffusion aus diesen Gebieten wesentlich an der Bildung der Silicidschicht beteiligt ist.

Die Erosionsstrukturen haben alle in etwa die gleiche Größe, dies legt nahe, dass sie ihr Wachstum zum gleichen Zeitpunkt begonnen haben. Da sie zumindest teilweise vom Silicid überwachsen sind, stellt sich die Frage nach dem Transportweg für das Silicium. Da das fehlende Silicium von dem auf die Probe abgeschiedenen Titan gebunden werden muss, können diese Strukturen nur entstehen, wenn die Diffusion aus diesen Erosionspyramiden schneller abläuft als die Si-Diffusion auf direktem Weg durch die Silicidschicht. Es müssen demzufolge Öffnungen bzw. starke Störungszonen in der Mitte der Erosionspyramiden

vorhanden sein, da dieser schnelle Si-Transport nur durch Oberflächendiffusion gewährleistet werden kann.

Die Anwesenheit des surfactant Sb unterdrückt die Bildung dieser Erosionsstrukturen. Die TEM-Aufnahmen zeigen für Proben, welche durch Reaktive Abscheidung von Titan auf Si(001)-Sb bei $T_{\text{Sub}} = 300^\circ\text{C}$ gewachsen wurden, unstrukturierte amorphe Silicidschichten. Ein Ausschnitt aus einer dieser amorphen TiSi_x -Schichten ist in Abb. 4.25 dargestellt. Die Dicke der Schichten in Abb. 4.25 beträgt 10 nm und ist damit, im Rahmen der Messgenauigkeit, genau so dick wie im Fall ohne surfactant. Wiederum ist in der Silicidschicht ein helles Band zu erkennen, wobei dessen Position sich in diesem Fall weiter in der Mitte der TiSi_x -Schicht befindet. Energiegefilterte (EELS) TEM-Untersuchungen, welche die Position des Sb in diesen Proben klären sollten, blieben vorerst ergebnislos, da sich Sb nicht von dem ebenfalls auf den Proben vorhandenen Sauerstoff unterscheiden lässt.

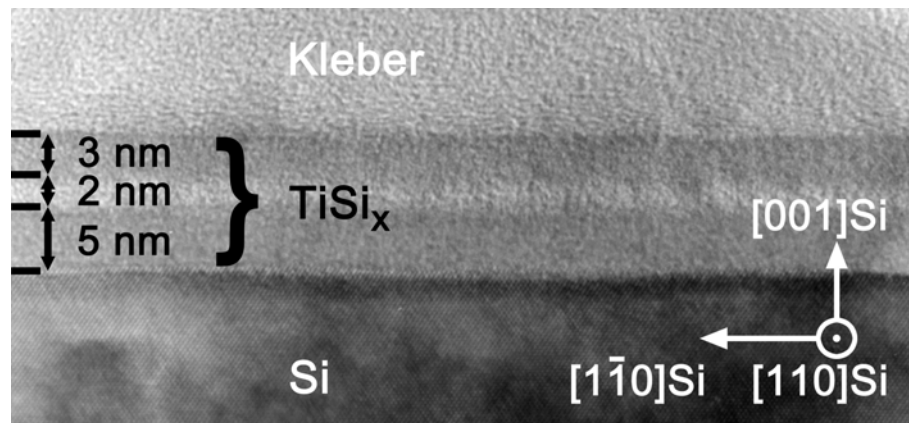


Abb. 4.25: TEM-Aufnahme einer Probe, welche bei 300°C auf Si(001)-Sb gewachsen wurde. Die amorphe TiSi_x -Schicht ist etwa 10 nm dick. Wie auch im Fall ohne Sb ist ein helles Band zu erkennen, jedoch fehlen die pinholes bzw. Erosionsstrukturen.

Die Reaktive Abscheidung von Titan führt ab Substrattemperaturen von 400°C zum Wachstum kristalliner Schichten. Die TEM-Untersuchungen (Abb. 4.26 a) für $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ und b) für $T_{\text{Sub}}=550^\circ\text{C}$) zeigten, dass es bei der Ti-Abscheidung auf Sb-freies Si(001) auch bei hohen Substrattemperaturen zur Bildung von Erosionsstrukturen im Si-Substrat kommt. Die entstandenen Löcher sind in ihrer Form jedoch weniger regelmäßig und teilweise bedeutend größer als im Temperaturbereich der amorphen Schichten. Für Proben, die bei $T_{\text{Sub}}=550^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, konnten Erosionsstrukturen mit einer lateralen Ausdehnung von etwa 200 nm und einer vertikalen Ausdehnung von etwa 65 nm gemessen werden. Diese Löcher im Substrat sind nicht frei vom Silicid, d.h. auch in den Erosionsgruben wachsen Silicidkristallite.

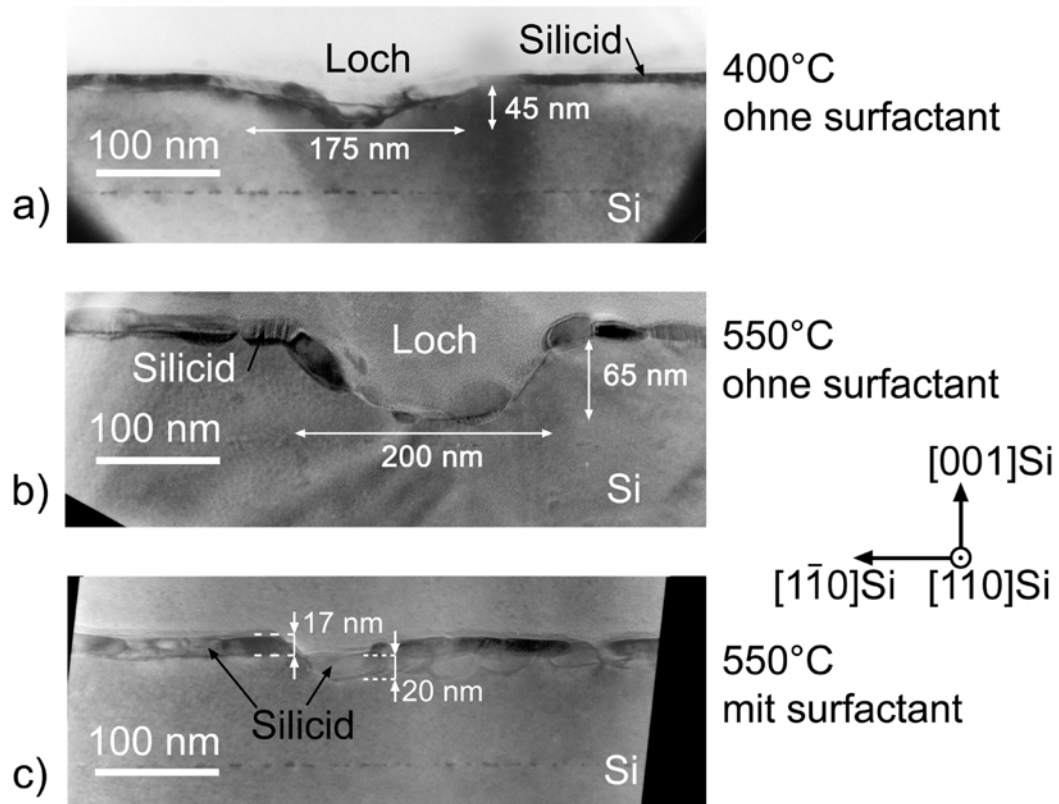


Abb. 4.26: TEM-Querschnittsaufnahmen von Titansilicidproben: a) 400°C ohne Sb b) 550°C ohne Sb und c) 550°C mit Sb

Die entsprechenden Proben, welche mit dem surfactant Sb hergestellt wurden, zeigen keine dieser tiefen Erosionsstrukturen (Abb. 4.26 c) für $T_{\text{sub}}=550^\circ\text{C}$). Auch mit surfactant entstehen Silicidschichten, welche aus einzelnen Silicid-Kristalliten bestehen und es wurden einzelne Kristallite beobachtet, die tiefer in das Substrat einwachsen als benachbarte Kristallite (Abb. 4.26 c)). Die maximale Ausdehnung der vertikalen Strukturen liegt für Proben, welche bei 550°C mit surfactant hergestellt wurden, im Bereich von 15-20 nm.

Für die Untersuchung der Kristallit- bzw. Körngröße wurden auch laterale TEM-Aufnahmen angefertigt. Für Proben, welche bei $T_{\text{sub}}=600^\circ\text{C}$ hergestellt wurden, sind in Abb. 4.27 a) (ohne surfactant) und Abb. 4.27 b) (mit surfactant Sb) die entsprechenden Bilder dargestellt. Sie zeigen unregelmäßig geformte Körner, welche für beide Probenarten Durchmesser im Bereich von etwa 100 nm haben. Die lateralen TEM-Aufnahmen zeigen für diese Substrattemperatur keine deutlichen Unterschiede zwischen den beiden Probenarten, jedoch ist für beide Proben das beginnende Aufreißen der Schicht in einzelne Silicidinseln zu erkennen.

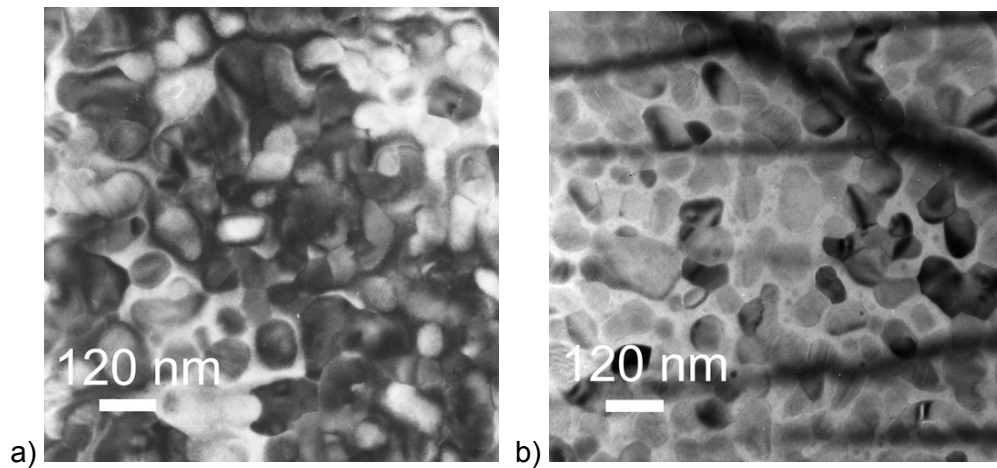


Abb. 4.27: Laterale TEM-Aufnahmen für TiSi_2 -Schichten, welche bei 600°C gewachsen wurden. Die abgeschiedene Ti-Menge war in beiden Fällen 5 nm. Für Bild a) erfolgte das Wachstum auf $\text{Si}(001)$ und für Bild b) auf $\text{Si}(001)\text{-Sb}$.

4.3.2 Phasen und Orientierungen

Die XRD-Untersuchungen (Abb. 4.28 a)) zeigen für Proben, welche bei 300°C und 350°C hergestellt wurden, keine Reflexe des Titans oder der Titansilicidphasen, d.h. unabhängig von der Anwesenheit des surfactant Sb bilden sich (röntgen)amorphe Schichten. Die elektronenmikroskopischen Untersuchungen bestätigen die Ergebnisse der XRD-Messungen. So zeigen Hochauflösungsbilder keine periodischen Strukturen in den Silicidschichten und auch die Beugungsbilder (Abb. 4.28 b)) liefern für die Silicidschicht nur einen schwachen Beugungsring. Dass es sich bei den Schichten um TiSi_x handelt, ist aus der Literatur zum Ti-Si-System (Anhang B) und der Dicke der Silicidschichten zu schließen. Abgeschieden wurden 5 nm Ti, was durch die RBS-Messungen bestätigt wird. Die TEM-Aufnahmen zeigen für $T_{\text{Sub}}=300^\circ\text{C}$ (mit und ohne Sb) jedoch eine etwa 10 nm dicke Schicht. Die Erosionsgebiete im Si-Substrat (für Proben ohne surfactant) sind ein weiterer Beweis für die Diffusion von Si aus dem Substrat in die sich bildende Schicht. Eine genaue Angabe der Komposition der TiSi_x -Schichten, d.h. eines Wertes für x , ist aus den durchgeführten Untersuchungen nicht möglich. Literaturwerte¹³⁴ für amorphes TiSi_x liegen im Bereich von $0,9 < x < 1,2$, wobei im Allgemeinen von einem Gradienten in der Schicht ausgegangen wird.

Die Abscheidung bei Substrattemperaturen von 400°C führt zum Wachstum kristalliner Schichten. Die XRD-Messungen (Abb. 4.28 a)) zeigen für die Probe (400°C ohne Sb) einen schwachen Reflex bei $2\Theta=38,7^\circ$, und für die Abscheidung auf $\text{Si}(001)\text{-Sb}$ einen schwachen

Reflex bei $2\Theta=39,9^\circ$. Das ist auch die einzige Abscheidetemperatur, bei der sich für die beiden Probenarten die gemessenen peak-Positionen unterscheiden.

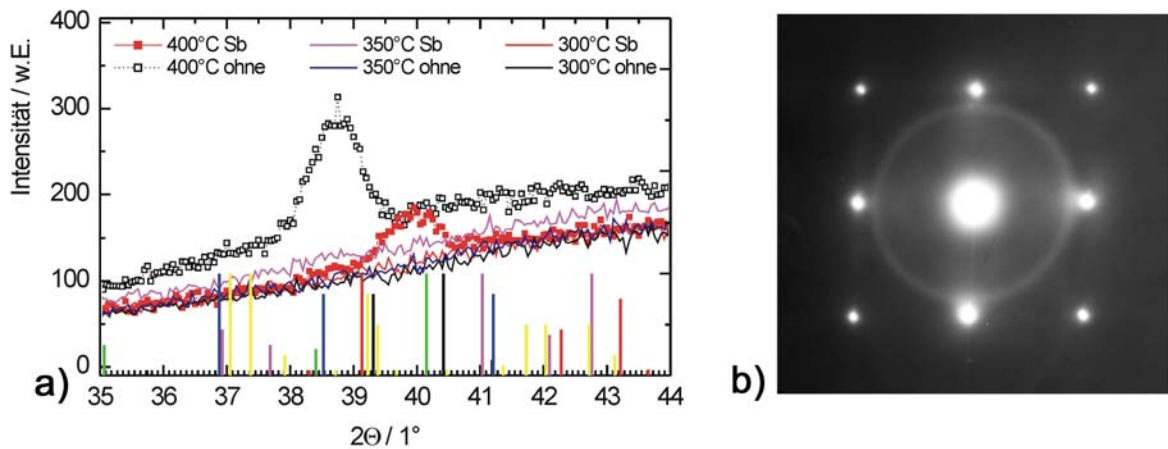


Abb. 4.28: Die XRD-Messungen (a) zeigen für die Wachstumstemperaturen 300°C und 350°C keine peaks, d.h. die Proben sind röntgenamorph. Auch die Elektronenbeugung (b) zeigt außer den Siliciumreflexen (laterale Probe, $T_{\text{Sub}}=300^\circ\text{C}$) nur einen schwachen Beugungsring. Für $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ treten erste Reflexe in der XRD auf. Theoretische peak-Lagen sind eingetragen: Ti...grün, Ti_5Si_3 ...magenta, Ti_5Si_4 ...gelb, TiSi...blau, C49-TiSi₂...schwarz, C54-TiSi₂...rot.

Die Zuordnung dieser XRD-Reflexe zu einer bestimmten Silicidphase ist bei so dünnen Schichten und geringen Intensitäten problematisch, da die Kristallite bzw. Körner, welche die Schicht bilden, normalerweise verspannt und texturiert sind.

Der Reflex für $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ bei der Abscheidung ohne surfactant kann sowohl von TiSi(102) [$38,525^\circ$] als auch Ti_5Si_4 (220) [$38,714^\circ$] stammen. Eine sichere Zuordnung ist mit den bisherigen Untersuchungen nicht möglich. Im Falle des Wachstums auf Si(001)-Sb ist der peak bei $2\Theta=39,9^\circ$ mit hoher Wahrscheinlichkeit der C49-TiSi₂-Phase zuzuordnen, da die Position im Rahmen der Messgenauigkeit identisch mit der Position der peaks für höhere Wachstumstemperaturen (Abb. 4.29 a)) ist. Prinzipiell liegen zwei Reflexe für das C49-TiSi₂ hier nahe beieinander, der (060)-Reflex bei $39,312^\circ$ und der (131)-Reflex bei $40,416^\circ$. Der (131)-Reflex hat für Pulverspektren die höchste Intensität, jedoch haben die TEM-Beugungsuntersuchungen gezeigt, dass ein wesentlicher Teil der TiSi₂-Kristallite mit der b-Achse normal zur Si(001)-Ebene stehen. In dieser Orientierung führt die Gitterfehlانpassung von -6% zu einer Dehnung der C49-Struktur lateral zur Probenoberfläche und damit zu einer Stauchung normal zur Probenoberfläche. Das erklärt, weshalb der gemessene Winkel von $2\Theta=39,9^\circ$ größer als der Theoriewerte ($2\Theta^{\text{theo}}=39,3^\circ$) für den C49-(060)-Reflex ist.

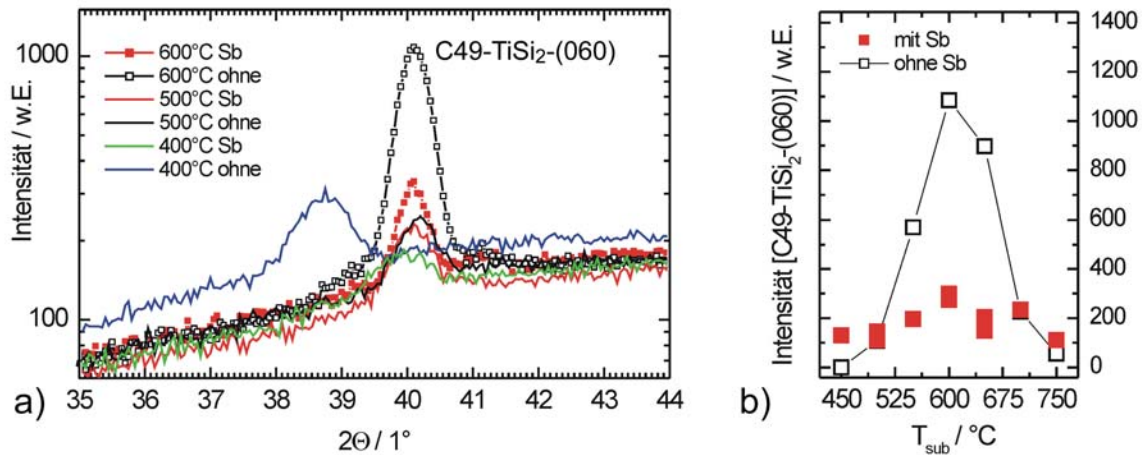


Abb. 4.29: Die Ergebnisse der XRD-Messungen für die Substrattemperaturen im Bereich von 400°C-750°C. a) Θ - 2Θ -Spektren für den 2Θ -Bereich von 35°-44° und b) Intensität des Reflexes bei $(40,0 \pm 0,1)^\circ$ als Funktion von T_{Sub} .

Für Abscheidetemperaturen im Bereich von 450°C-750°C konnte für alle Proben mittels XRD nur die C49-TiSi₂-Phase nachgewiesen werden. In Abb. 4.29 sind die XRD-Diagramme für die entsprechenden Proben dargestellt, wobei die aus Abb. 4.28 bekannten Messungen für $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ aus Vergleichsgründen eingefügt wurden. Unabhängig von der Anwesenheit des surfactant ist der peak bei $(40,0 \pm 0,1)^\circ$ der einzige deutlich messbare Reflex für diese Proben. Der einzige Unterschied zwischen den Proben mit und ohne surfactant besteht in den Intensitäten für diesen peak, welcher als C49-TiSi₂-(060) indiziert wurde.

Die Intensitäten für den C49-TiSi₂-(060)-Reflex (Abb. 4.29 b)) steigen für beide Probenarten bis zu einer Substrattemperatur von 600°C an und fallen für höhere Abscheidetemperaturen wieder ab. Für Proben, welche unter dem Einfluss des surfactant Sb gewachsen wurden, sind die Intensitäten für diesen Reflex, besonders im Bereich um $T_{\text{Sub}}=600^\circ\text{C}$, deutlich geringer als bei den Vergleichsproben. Der Abfall in den peak-Intensitäten für T_{Sub} größer als 600°C ist nicht zwangsläufig als ein Übergang zur C54-TiSi₂-Phase zu werten, da keine entsprechenden C54-Reflexe nachgewiesen wurden. Für Proben mit dem surfactant Sb ist zu beachten, dass für Temperaturen über 600°C die Sb-Desorption (Kapitel 4.1.3) wesentlich wird und somit der Unterschied zwischen beiden Probenarten verschwindet.

Die TEM-Elektronenbeugung wurde benutzt um weitere Strukturinformationen zu gewinnen. In Abb. 4.30 a) und b) sind die Beugungsbilder der bereits aus Abb. 4.27 bekannten Proben ($T_{\text{Sub}}=600^\circ\text{C}$; laterale Proben) dargestellt. Die Proben mit der Herstellungstemperatur von 600°C wurden für die Beugungsuntersuchungen ausgewählt, da

dies die höchste Temperatur ohne starke Sb-Desorption war und auch der maximale Unterschied in der Intensität des XRD-Reflexes besteht.

Die Beugungsbilder unterscheiden sich jedoch nur unwesentlich. Für beide Probenarten setzen sie sich aus zwei Anteilen zusammen. Ein Teil der TiSi_2 -Körner hat eine feste Orientierungsbeziehung zum Substrat. Bei diesen Körnern steht die b-Achse des C49- TiSi_2 normal zur Oberfläche des Si(001). Die Orientierungsbeziehung kann mit $(010)[101] \text{ C49-TiSi}_2 \parallel (001)[100] \text{ Si}$ angegeben werden, wobei eine zweite Variante möglich ist, da sich Vertauschungen der a- und c-Achse des TiSi_2 mittels der hier durchgeführten TEM-Untersuchungen nicht unterscheiden lassen. In dieser Orientierung passen die beiden Gitter relativ gut aufeinander (Abb. 4.30 c)), die Gitterfehlانpassung beträgt:

$$\frac{d_{\text{C49}}^{(101)} - d_{\text{Si}}^{(100)}}{d_{\text{Si}}^{(100)}} = -6 \% .$$

Da in lateralen Proben auch immer das Substrat-Silicium zum Beugungsbild beiträgt, entsteht ein „Schwarm“ von Mehrfach-Streureflexen in der Nähe der Siliciumreflexe (offene Kreise in der Simulation).

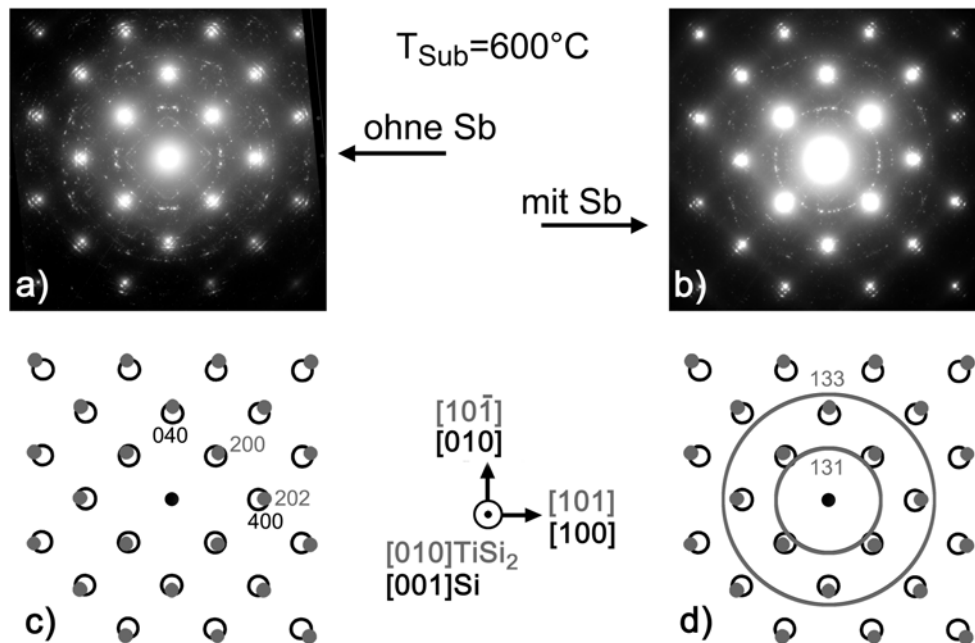


Abb. 4.30: TEM-Beugung an Proben, die bei $T_{\text{Sub}}=600^\circ\text{C}$ (a) ohne surfactant und (b) mit surfactant gewachsen wurden. Ein Teil der Silicidkörner hat eine feste Orientierungsbeziehung (c) und der Rest ist eher zufällig orientiert (jedoch mit einer gewissen Textur), wobei besonders bei Proben mit Sb deutlich Beugungsringe zu erkennen sind (d). Alle Reflexe lassen sich mit der C49- TiSi_2 -Phase erklären. Kleine, volle Symbole bezeichnen die Reflexe des TiSi_2 und große offene Symbole die des Siliciumsubstrates.

Zusätzlich sind in den Beugungsbildern Reflexe zu sehen, die vom TiSi_2 stammen und sich auf Ringen anordnen, d.h. eher als zufällig orientiert zu beschreiben sind, obwohl es auch für diesen Typ von Reflexen Häufungspunkte gibt. Bei der Probe in Abb. 4.30 b), welche mit Sb gewachsen wurde, sind diese Reflexe gleichmäßiger über die Ringe verteilt. Die Position der Ringe ist bei beiden Proben identisch und ist mit Reflexen des C49- TiSi_2 erklärbar (Abb. 4.30 d)).

4.3.3 Diskussion

Die Ergebnisse für die Reaktive Abscheidung von Titan auf Si(001), d.h. ohne surfactant, zeigen, dass es im Substrattemperaturbereich von 300°C bis 700°C zur Bildung von zusammenhängenden Silicidschichten kommt. Diese werden von Löchern und von Koaleszenzstrukturen durchsetzt, welche in Abhängigkeit von der Abscheidetemperatur ein unterschiedliches Erscheinungsbild haben.

Aus der Literatur zu den Titansiliciden⁸⁹ ist bekannt, dass die Siliciumdiffusion die Silicidbildung dominiert. Die Siliciumdiffusion aus dem Substrat in die wachsende Silicidschicht verursacht das Entstehen von Löchern in den Schichten bzw. von Erosionsstrukturen im Substrat. Bei $T_{\text{Sub}}=300^\circ\text{C}$ entstehen dadurch pyramidenförmige Erosionsstrukturen im Silicium, welche eine sehr regelmäßige Form haben. Bei höheren Substrattemperaturen entstehen kraterförmige Strukturen, welche unregelmäßig geformt sind und bei $T_{\text{Sub}}=550^\circ\text{C}$ Durchmesser von 200 nm und Tiefen von 65 nm erreichen können. Die beobachteten Strukturen (Abb. 4.23 , Abb. 4.26 bzw. Abb. 4.31) im Si-Substrat können nur entstehen, wenn das für die Silicidbildung benötigte Silicium wesentlich schneller aus diesen Erosionsstrukturen zur Wachstumszone gelangt als in Folge einer direkten Diffusion durch die ungestörte Silicidschicht, d.h. Silicium wird in den Erosionsstrukturen freigesetzt, diffundiert über die Probenoberfläche und reagiert mit dem abgeschiedenen Titan zum Silicid.

Die auch bei hohen Abscheidetemperaturen nahezu geschlossenen TiSi_2 -Schichten zeigen, dass die Diffusion des Titans auf der Probenoberfläche für dieses System keine große Rolle spielt. Die Bildung von amorphen TiSi_x -Schichten für Substrattemperaturen von 300°C und 350°C steht in Übereinstimmung mit der Literatur (Anhang B). Dass für Substrattemperaturen im Bereich von 450°C bis 750°C ausschließlich die C49- TiSi_2 -Phase nachgewiesen werden konnte, ist ebenfalls in Übereinstimmung mit Untersuchungen¹⁰⁴ zu extrem dünnen TiSi_2 -Schichten.

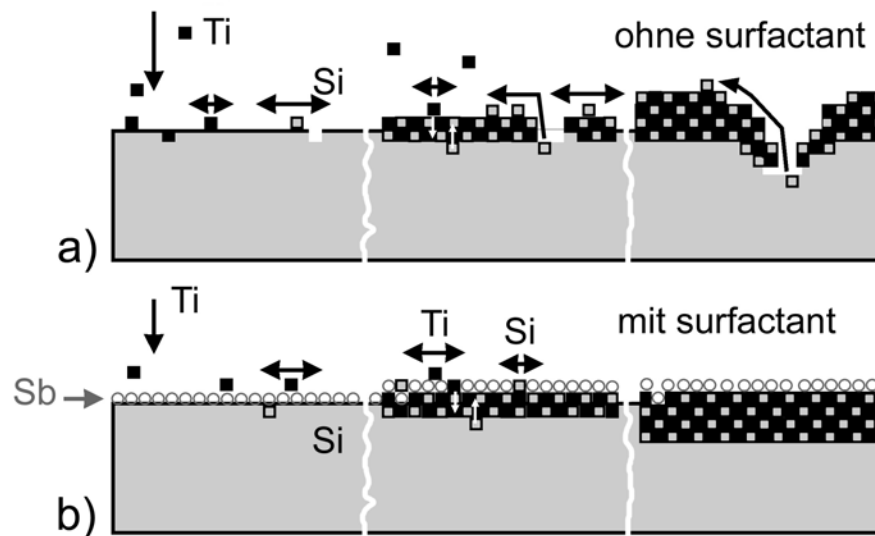


Abb. 4.31: Modelle für das Titansilicid-Wachstum a) ohne und b) mit surfactant; zeitliche Entwicklung von links nach rechts

Der markanteste Einfluss der Sb-Terminierung des Si(001)-Substrates zeigt sich darin, dass die Bildung der Erosionsstrukturen unterdrückt bzw. stark reduziert wird. Nicht nur die amorphen Silicidschichten, sondern auch die bei höheren Temperaturen entstandenen TiSi_2 -Schichten zeigen in den SEM- und TEM-Untersuchungen bedeutend weniger Störungen in den Silicidoberflächen. Über die Vorgänge auf atomarer Ebene geben die in dieser Arbeit durchgeführten Experimente keine direkte Auskunft. Es ist jedoch naheliegend, dass durch die Terminierung der effektiven Substratoberfläche speziell die ansonsten sehr beweglichen Si-Atome stärker gebunden sind und so die Oberflächendiffusion des Si deutlich eingeschränkt ist (Abb. 4.31). Damit ist die Oberfläche kein geeigneter Transportweg für das zur Silicidbildung benötigte Silicium. In Folge gewinnt der vertikale Transport durch die bereits gebildete Silicidschicht an Bedeutung, es kommt zwangsläufig zum Wachstum homogenerer Schichten.

Die RBS-Untersuchungen (Kapitel 4.1.2) zur Segregation des Antimons während der Reaktiven Abscheidung zeigen, dass Sb an die Probenoberfläche segregiert und somit eine wesentliche Bedingung für surfactants erfüllt. Jedoch ist die Triebkraft relativ gering, wie die Experimente (Kapitel 4.1.2) zur simultanen Abscheidung von Ti und Sb zeigten. Speziell für die amorphen TiSi_x -Schichten kann nicht ausgeschlossen werden, dass sich ein Teil des Sb in der Schicht gelöst hat, da die RBS-Untersuchungen bei diesen Proben an die Auflösungsgrenze stoßen und in der Literatur¹⁰¹ von einer gewissen Löslichkeit von Sb im amorphen TiSi_x ausgegangen wird.

Die XRD-Messungen zeigen für die beiden Probenarten bei $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$ unterschiedliche Silicidphasen an. Jedoch schließen die XRD-Messungen nicht aus, dass bei beiden Proben mehrere Phasen nebeneinander vorliegen, da die Reflexe sehr schwach sind und kleinere

Anteile zusätzlicher Phasen nicht auflösbar wären. Für Substrattemperaturen über 450°C wurde auch für die Proben, die unter dem Einfluss des surfactant Sb gewachsen wurden, ausschließlich die C49-TiSi₂-Phase nachgewiesen. Wie die TEM-Beugungsuntersuchungen gezeigt haben, wachsen bei beiden Probenarten (mit und ohne surfactant) unterschiedlich orientierte TiSi₂-Körner. Ein Teil der Körner hat eine feste Orientierungsbeziehung, (010)[101]C49-TiSi₂ || (001)[100]Si, diese Orientierung führt in der XRD zu einem C49-TiSi₂(060)-Reflex. Der andere Teil der Silicidkörner hat eine eher als zufällig zu bezeichnende Orientierung zum Si-Substrat. Die bei den Proben, welche mit surfactant gewachsen wurden, gemessenen geringeren XRD-Intensitäten für den (060)-Reflex können von einem geringeren Anteil orientierter Kristallite bzw. einer weniger ausgeprägten Textur verursacht werden. Es ist aber auch möglich, dass das surfactant Sb zu Störungen im Kristallgitter führt, was ebenfalls zu geringeren Intensitäten führen kann. Auch bei T_{Sub}=600°C waren weder in der Röntgen- noch in der Elektronenbeugung Reflexe von C54-TiSi₂ nachweisbar.

Eine Reduzierung der Umwandlungstemperatur C49 → C54, wie in der Literatur¹⁰⁰ zu Ti-Si(Sb)-Mischschichten berichtet, konnte für die hier durchgeführten Experimente daher nicht gefunden werden. Jedoch waren die Präparationsbedingungen andere und der Temperaturbereich über 600°C auf Grund der Sb-Desorption nicht für ein surfactant-gesteuertes Wachstum geeignet. Eine weitere für die Umwandlung C49 → C54 wichtige Frage ist die nach der Korngröße der Silicidkristallite. Hier zeigten die TEM-Untersuchungen für T_{Sub}=600°C keine durch das surfactant hervorgerufene Änderung.

4.3.4 Zusammenfassung

Der Einfluss des surfactant Sb auf das Anfangsstadium des Schichtwachstums von amorphen TiSi_x und kristallinen TiSi₂ auf Si(001)-Substraten wurde für das Verfahren der Reaktiven Abscheidung untersucht. Die Substrattemperaturen wurden im Bereich von 300°C bis 750°C variiert, wobei Substrattemperaturen über 600°C zu einer nicht zu vernachlässigenden Sb-Desorption führen. Die in den Experimenten abgeschiedene Ti-Menge betrug jeweils 5 nm. Für Temperaturen, bei denen sich kristalline TiSi₂-Schichten bilden, konnte die Segregation des surfactant Sb sicher nachgewiesen werden, aber auch für den Temperaturbereich der amorphen Proben zeigen die Untersuchungen eine Segregation des Sb, wobei die Tiefenauflösung der RBS hier an Grenzen stößt.

Im Temperaturbereich von 300°C-350°C bilden sich amorphe TiSi_x-Schichten. Das surfactant Sb unterdrückt die Si-Oberflächendiffusion und damit das Entstehen von Erosionsstrukturen im Si-Substrat. Für Substrattemperaturen über 450°C wurde

ausschließlich die C49-TiSi₂-Phase nachgewiesen. Auch in diesem Temperaturbereich verhindert das surfactant die Bildung von Erosionsstrukturen, welche ohne surfactant sehr groß werden können. Die SEM-Untersuchungen zeigen eine Verbesserung der Schichtqualität auf der Mikrometerskala, jedoch deuten die XRD-Messungen auf einen Verlust an kristalliner Qualität bzw. auf einen geringeren Anteil orientierter Körner hin. Die höchste Abscheidetemperatur ohne wesentliche Sb-Desorption ist 600°C. Auch mittels TEM-Beugungsuntersuchungen waren für diese Proben keine C54-TiSi₂-Körner nachweisbar.

Als Fazit der Untersuchungen kann man zusammenfassen, dass es durch die Terminierung der Si(001)-Oberfläche mit Antimon möglich ist, die Schichtqualität der Titansilicidschichten zu verbessern. Eine wesentliche Wirkung des surfactant ist hierbei die Unterdrückung der Si-Oberflächendiffusion. Weiterführende Untersuchungen wären an den amorphen TiSi_x-Schichten möglich. Sowohl die Diffusionsprozesse, die zum Entstehen dieser Schichten führen, als auch die genaue Zusammensetzung sind noch nicht vollständig aufgeklärt.

4.4 Nickel - Abscheidung auf Si(001) und Si(001)-Sb

Im Folgenden werden die Ergebnisse für die Reaktive Abscheidung von Ni auf Si(001) und auf Si(001)-Sb dargestellt. Untersucht wurde der Temperaturbereich von 350°C bis 600°C. Die Phasenanalyse ergab für alle untersuchten Proben die Bildung von NiSi₂. Für die Herstellung der Proben wurden jeweils 5 nm Nickel abgeschieden, dies führt zu einem Nickeldisilicidvolumen, welches einer 18 nm dicken NiSi₂-Schicht entspricht.

4.4.1 Morphologie der Schichten

Erfolgt die Reaktive Abscheidung des Nickels auf Si(001) (ohne Sb-Terminierung) kommt es im untersuchten Temperaturbereich zu einem ausgeprägten Inselwachstum. Die NiSi₂-Inseln haben in der Aufsicht (Abb. 4.32) alle eine rechteckige Form, wobei Inseln mit einem Seitenverhältnis über 3:1 selten sind. Die Kanten der Inseln sind immer entlang der [110]Si- bzw. [1 $\bar{1}$ 0]Si-Richtung ausgerichtet. Mit steigender Substrattemperatur werden die Inseln größer, gleichzeitig sinkt der Anteil der vom Silicid bedeckten Substratoberfläche.

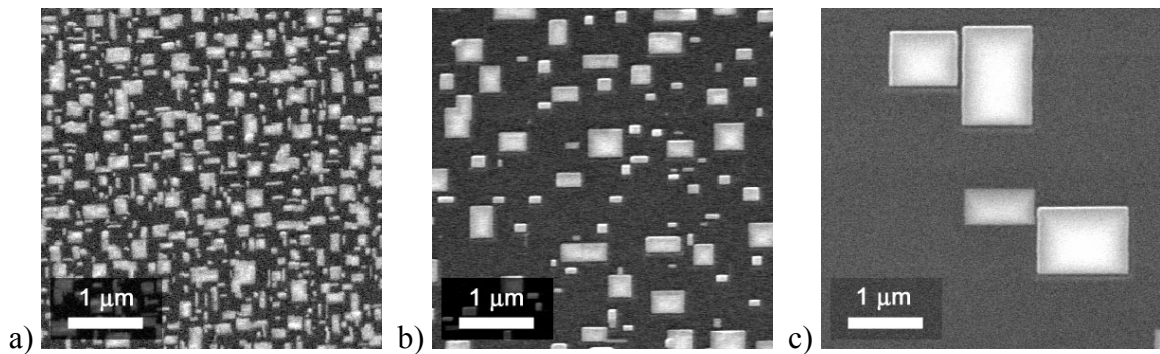


Abb. 4.32: SEM-Aufnahmen von NiSi₂-Inseln, entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Ni auf Si(001) bei einer Substrattemperatur von a) 400°C, b) 500°C und c) 600°C. Die Bildkanten sind entlang der [110]Si- und [1 $\bar{1}$ 0]Si-Richtung orientiert.

Die Abscheidung von Ni auf Si(001)-Sb führt ebenfalls zur Bildung von NiSi₂-Inseln. Die SEM-Aufnahmen (Abb. 4.33) unterscheiden sich jedoch deutlich vom Fall ohne Sb. Es sind unterschiedliche Inselformen zu erkennen (Abb. 4.34), welche in drei Gruppen eingeteilt werden können. Der erste Typ (A) ist wie im Fall ohne Sb quadratisch bis rechteckig mit einem Seitenverhältnis, welches selten über 3:1 hinausgeht. Der zweite Typ (B) ist in der Aufsicht fast linienförmig mit einem Seitenverhältnis wesentlich größer als 3:1. Der dritte Typ (C) ist wiederum nahezu quadratisch jedoch um 45° um die Oberflächennormale gedreht, d.h. die Kanten sind entlang der [100]Si- bzw. [010]Si-Richtung orientiert. Weiterhin sind bei diesem C-Typ häufig die Ecken abgeschnitten bzw. nicht deutlich ausgebildet. Bei allen untersuchten Substrattemperaturen sind die C-Typen nicht sehr häufig. Für die Substrattemperatur von 500°C (Abb. 4.34) beträgt die relative Anzahl der

einzelnen Inseltypen: A-Typ 23 %, B-Typ 70 % und C-Typ 7 %. Die weiter unten beschriebene Phasenanalyse wird zeigen, dass die Bezeichnung der Typen A und B der üblichen Nomenklatur für NiSi_2 auf Si(111) folgt. Weiterhin sind in den SEM-Aufnahmen „Schatten“ um die Inseln zu erkennen. Diese entstehen, wie die TEM-Untersuchungen zeigen werden, durch Inselbereiche, welche unter der Oberfläche liegen und sozusagen durch das Silicium hindurchleuchten.

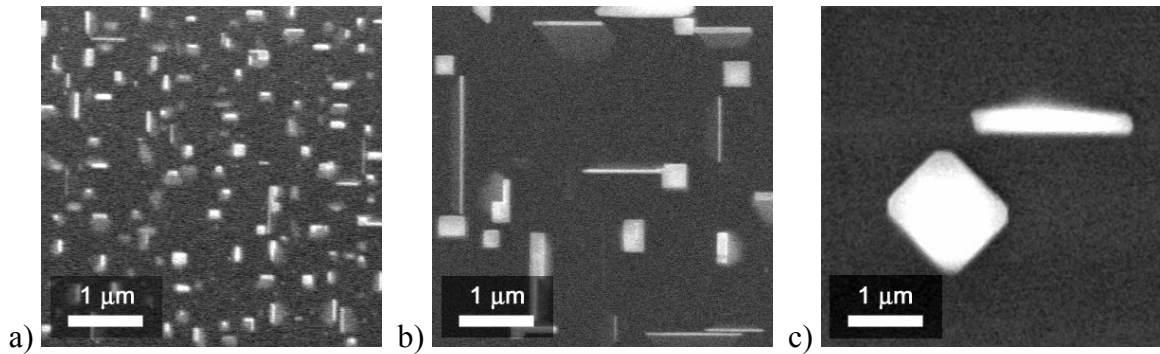


Abb. 4.33: SEM-Aufnahmen von NiSi_2 -Inseln, entstanden durch die Reaktive Abscheidung von 5 nm Ni auf Si(001)-Sb bei einer Substrattemperatur von a) 400°C, b) 500°C und c) 600°C. Die Bildkanten sind entlang der $[110]\text{Si}$ - und $[\bar{1}\bar{1}0]\text{Si}$ -Richtung orientiert.

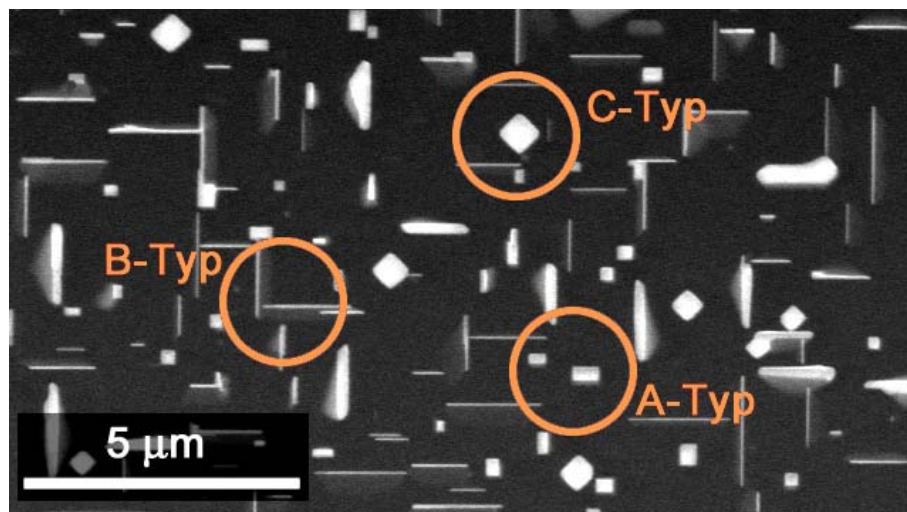


Abb. 4.34: Klassifizierung der NiSi_2 -Inseln in die Typen: A, B und C (Abscheidung von 5 nm Nickel, $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$, surfactant Sb)

Wertet man die an der Oberfläche sichtbaren Inseln quantitativ aus (Abb. 4.35), kommt man zu dem Ergebnis, dass sich sowohl die Inseldichte als auch der Silicidbedeckungsgrad der Siliciumoberfläche infolge der Sb-Terminierung verringert. Für beide Probenarten verringert sich die Inseldichte mit steigender Substrattemperatur (Abb. 4.35 a)), wobei besonders bei Proben, welche unter dem Einfluss des surfactant gewachsen wurden, die Temperaturabhängigkeit der Inseldichte deutlich von einer Arrhenius-Funktion abweicht. Die TEM-Untersuchungen zeigen jedoch, dass bei den Proben mit surfactant die Anzahl der

Silicidinseln auf der Oberfläche nicht der Gesamtzahl der Silicidinseln entspricht. Ursache ist ein spezieller Wachstumsmodus im Falle einer Sb-Terminierung der Substratoberfläche. Für Proben, welche ohne surfactant hergestellt wurden, sinkt der Bedeckungsgrad mit steigender Abscheidetemperatur von etwa 60 % für $T_{\text{Sub}}=350^\circ\text{C}$ auf Werte unter 10 % für Wachstumstemperaturen von 600°C . Der Silicidbedeckungsgrad für Proben, welche unter dem Einfluss des surfactant Sb gewachsen wurden, liegt im Substrattemperaturbereich von 300°C - 500°C bei etwa 10 % und fällt mit weiter steigender Substrattemperatur auf Werte unter 5 % ab (Abb. 4.35 b)).

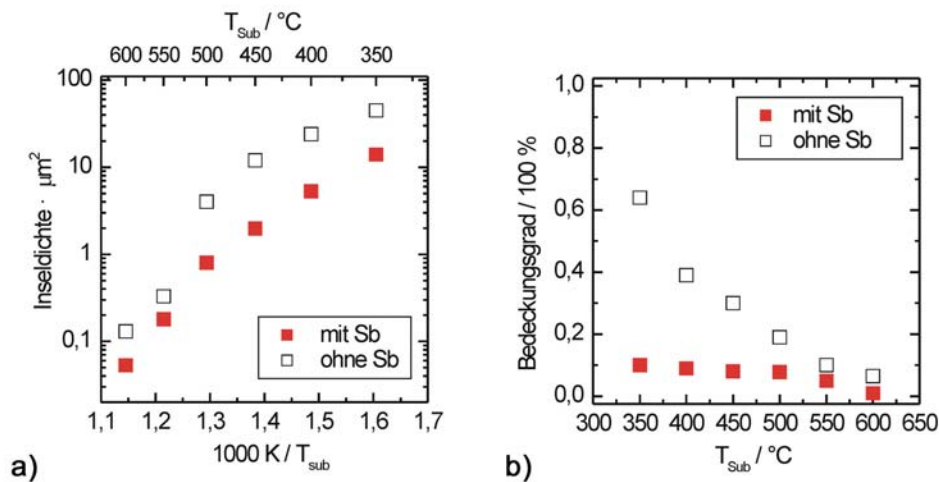


Abb. 4.35: Auswertung der SEM-Untersuchungen hinsichtlich a) der Dichte der auf Oberfläche vorhandenen Silicidinseln und b) der von den Inseln bedeckten Substratoberfläche. Werte für Si(001)-Sb sind mit vollen Symbolen und für Si(001) mit offenen Symbolen dargestellt.

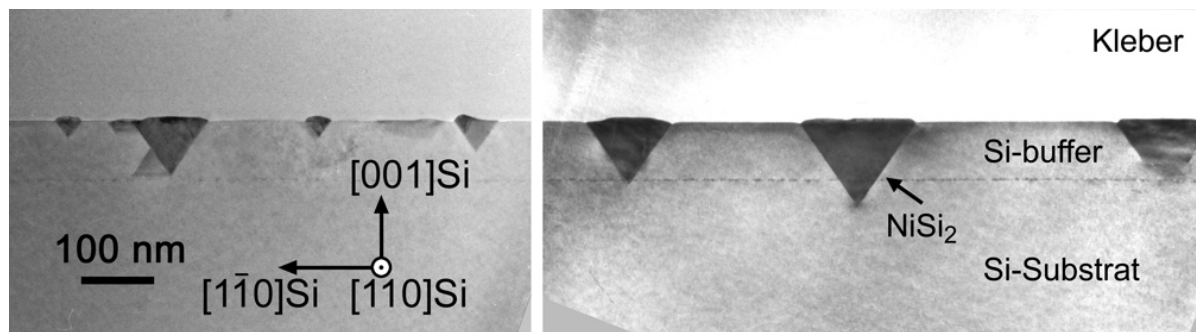


Abb. 4.36: TEM-Querschnittsaufnahmen einer Probe, welche bei 400°C ohne surfactant hergestellt wurde. Die pyramidenförmigen (Spitze nach unten) NiSi_2 -Inseln sind im Querschnitt als dunkle Dreiecke zu sehen.

Die Unterschiede, die sich in den Aufsichtsaufnahmen (SEM) gezeigt haben, setzen sich auch in den TEM-Querschnittsaufnahmen fort. Die hier abgebildeten Querschnittsaufnahmen stellen Schnitte entlang einer $\{110\}\text{Si}$ -Ebene dar. Ohne Sb findet die NiSi_2 -Keimbildung an der Substratoberfläche statt und die Silicidinseln wachsen pyramidenförmig

in die Tiefe, d.h. die Spitze der Pyramide zeigt nach unten. Die Grenzflächen zum Si werden von $\{111\}$ Si-Ebenen gebildet (Abb. 4.36).

Die Querschnittsaufnahmen von Proben, bei denen das Nickel auf Si(001)-Sb abgeschieden wurde, zeigen ein ganz anderes Bild. Viele NiSi_2 -Inseln sind mit ihrem Schwerpunkt an der Grenze zwischen Si-Substrat und Si-buffer lokalisiert. Besonders bei niedrigen Wachstumstemperaturen sind diese Inseln vollständig in der Si-Matrix eingebettet, ein Beispiel hierfür (Abscheidetemperatur von 350°C) ist in Abb. 4.37 zu sehen. Diese Beobachtungen legen nahe, dass die NiSi_2 -Keimbildung am buffer-Interface stattfindet. Höhere Substrattemperaturen führen zu größeren Silicidinseln, welche dann bis an die Oberfläche heranwachsen. Die TEM-Aufnahmen (Abb. 4.37 und Abb. 4.38 a)) zeigen für NiSi_2 -Inseln, welche die Si-Oberfläche erreichen, sehr häufig stark gestörte Silicidgrenzflächen. Diese „ausgefranzte“ Grenzfläche bildet noch nicht die eigentliche Probenoberfläche, sondern wird von einer Kappe aus einem Material mit einem niedrigen Massendickenkontrast überdeckt. Die bisherigen Untersuchungen konnten noch nicht klären, ob diese Struktur beim Durchstoß der in der Si-Matrix wachsenden Inseln zur Si-Oberfläche entsteht. NiSi_2 -Inseln haben ein geringeres Volumen als das in ihnen enthaltene Silicium, somit kommt es beim Wachstum von NiSi_2 -Inseln in einer Si-Matrix zum Aufbau von Spannungen in der Matrix. Bei Erreichen der Oberfläche führt das möglicherweise zu den beobachteten Grenzflächenstrukturen.

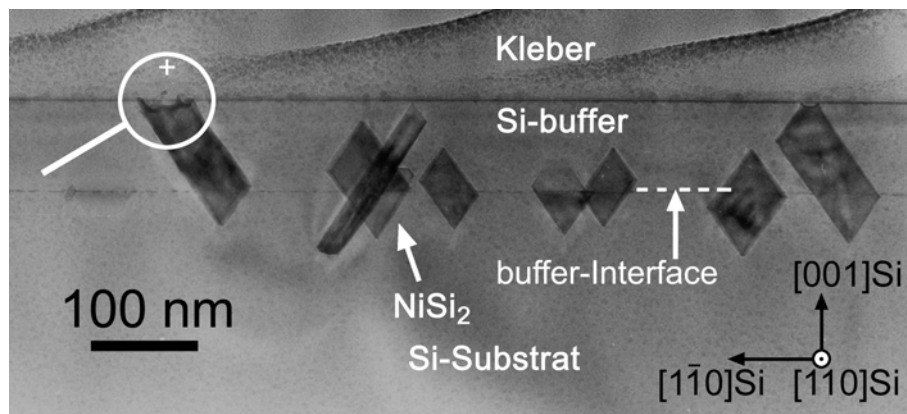


Abb. 4.37: TEM-Querschnittsaufnahme einer NiSi_2 -Probe, welche bei 350°C mit dem surfactant Sb hergestellt wurde. Die Inseln wachsen im Volumen des Siliciums und nicht an der Oberfläche, wobei Störungen am buffer-Interface Keimbildungsplätze bereitstellen können.

Analog zu den SEM-Untersuchungen, sind auch in den Querschnittsaufnahmen unterschiedliche Inselformen zu erkennen. Die A-Typen sind kompakt und haben (solange sie nicht die Oberfläche durchstoßen) etwa die Form von Doppelpyramiden, dabei zeigt eine Spitze nach oben und die andere nach unten. Im Allgemeinen sind es keine perfekten Pyramiden, d.h. die Seitenflächen sind unterschiedlich groß. Die B-Typen haben eine eher

als 2-dimensional zu bezeichnende Form. Sie wachsen unter einem Winkel von $54,74^\circ$ zur Probenoberfläche, dies entspricht dem Winkel zwischen den $(001)\text{Si}$ - und $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen, häufig sehr tief in das Substrat hinein (Abb. 4.38 c)). Die Seitenflächen werden wie auch bei den A-Typen von $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen begrenzt. Die schmalen Begrenzungsflächen haben jedoch andere Orientierungen. Auf Grund der großen vertikalen Ausdehnung ist nicht sicher feststellbar, ob auch die B-Typen ihr Wachstum am buffer-Interface starten. Die C-Typen wurden auf Grund ihrer geringen Häufigkeit in den TEM-Untersuchungen nur selten gefunden, scheinen sich aber bei höheren Substrattemperaturen häufiger zu bilden. In Abb. 4.38 b) ist die Dunkelfeldaufnahme solch einer Insel zu sehen. Die Inseln haben im Querschnitt eine quadratische Form, wobei die Grundfläche parallel zur $(001)\text{Si}$ -Ebene bzw. dem Substrat-buffer-Interface verläuft. Auch die Seitenflächen werden im Gegensatz zu den A- und B-Typen nicht von $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen begrenzt.

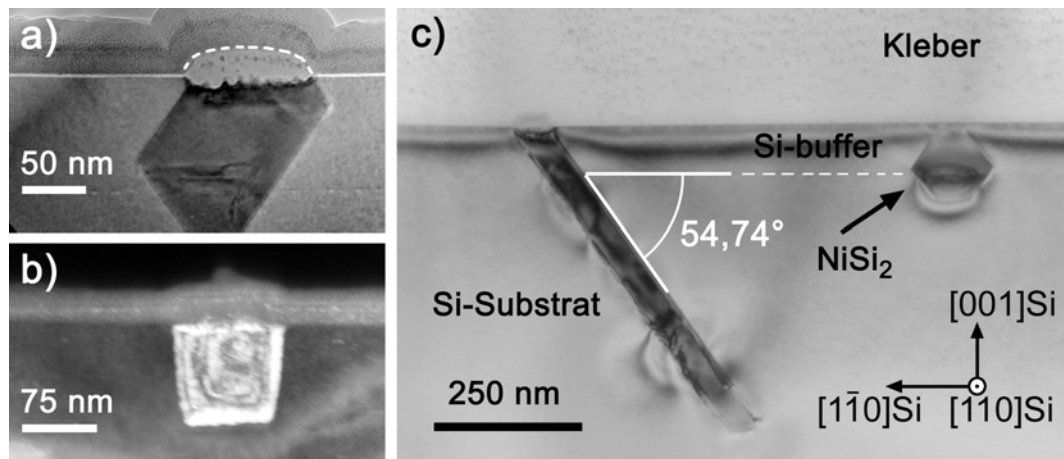


Abb. 4.38: Typische Strukturen in den TEM-Aufnahmen: a) Inseln, welche die Siliciumoberfläche erreichen, haben „ausgefrante“ Silicidgrenzflächen und werden von einer Kappe aus Material mit einem niedrigen Massendickenkontrast überdeckt. b) Dunkelfeldaufnahme einer Insel des C-Typs c) B-Typen können sehr tief in das Si-Substrat wachsen (hier $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$ und Tiefe etwa 500 nm). Die Neigung der Kristalle entspricht dem Winkel zwischen den $(001)\text{Si}$ - und $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen von $54,74^\circ$.

RBS-Messungen bestätigen die TEM-Ergebnisse bezüglich des Tiefenwachstums der NiSi_2 -Inseln und der Keimbildung im Volumen des Siliciums. Als Beispiele sind in Abb. 4.39 die RBS-Spektren für die Abscheidetemperaturen von 350°C und 500°C dargestellt. Für NiSi_2 -Proben, welche auf $\text{Si}(001)\text{-Sb}$ und bei $T_{\text{Sub}}=350^\circ\text{C}$ gewachsen wurden (volle Symbole in Abb. 4.39), ist die Einsatzkante des Nickelsignals deutlich zu niedrigeren Energien verschoben, d.h. dass sich nur sehr wenige Nickelatome nahe der Probenoberfläche befinden. Simulationen der Spektren sind nur bedingt möglich, da sich keine geschlossenen Schichten gebildet haben, jedoch kann man abschätzen, dass eine Deckschicht von etwa 80 nm Si für diese Energieverschiebung notwendig ist. Weiterhin ist das Nickelsignal für

Proben mit Sb deutlich breiter als in entsprechenden Spektren für die Sb-freien Vergleichsproben (offene Symbole in Abb. 4.39). Das heißt, dass sich die Nickelatome und damit das NiSi_2 über einen größeren Tiefenbereich verteilen. Bei einer Substrattemperatur von 500°C ist das Nickelsignal für die Proben mit Sb schon so stark verbreitert, dass die Silicium-Einsatzkante erreicht ist. Simulationen ergeben, dass hierfür Einwachstiefen von mindestens 500 nm notwendig sind. Auch die Spektren für die NiSi_2 -Proben ohne Sb verbreitern sich mit steigender Wachstumstemperatur, jedoch liegt das Maximum des Signals immer nahe der Oberflächenposition.

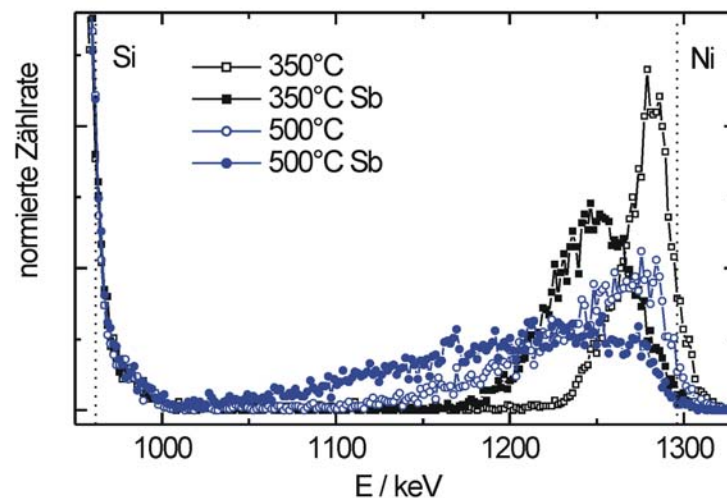


Abb. 4.39: Ausschnitte aus den RBS-Spektren der NiSi_2 -Proben für $T_{\text{Sub}}=350^\circ\text{C}$ und für $T_{\text{Sub}}=500^\circ\text{C}$. Proben, welche mit dem surfactant Sb hergestellt wurden, weisen eine Verschiebung des Ni-Signals zu niedrigeren Energien auf.

Um die Struktur der Probenoberflächen genauer zu charakterisieren wurden AFM-Untersuchungen durchgeführt. Dabei zeigte sich, dass es beim Wachstum der NiSi_2 -Inseln, ohne die Anwesenheit des surfactant Sb, zur Bildung von grabenartigen Strukturen um die Silicidinseln kommt (Abb. 4.40 a)). Aus diesen Bereichen diffundiert Silicium zu den Silicidinseln. Da die NiSi_2 -Bildung bezüglich des verbrauchten Siliciums mit einer Volumenabnahme verbunden ist (Tabelle 2.1), muss für eine aus der Oberfläche herausragende NiSi_2 -Insel, Silicium von anderen Gebieten der Probe bereitgestellt werden. Für die Proben, welche mit dem surfactant Sb gewachsen wurden, konnten keine Grabenstrukturen beobachtet werden (Abb. 4.40 b)). Die in den TEM-Querschnitten sichtbaren „ausgefranst“ Silicidoberflächen sind in den AFM-Bildern nicht zu sehen. Jedoch könnte es sich bei den in den AFM-Aufnahmen sichtbaren Inseln um die in den TEM-Aufnahmen gefundenen Kappen-Strukturen handeln, wobei die chemische Zusammensetzung dieser Kappen-Struktur noch nicht aufgeklärt ist.

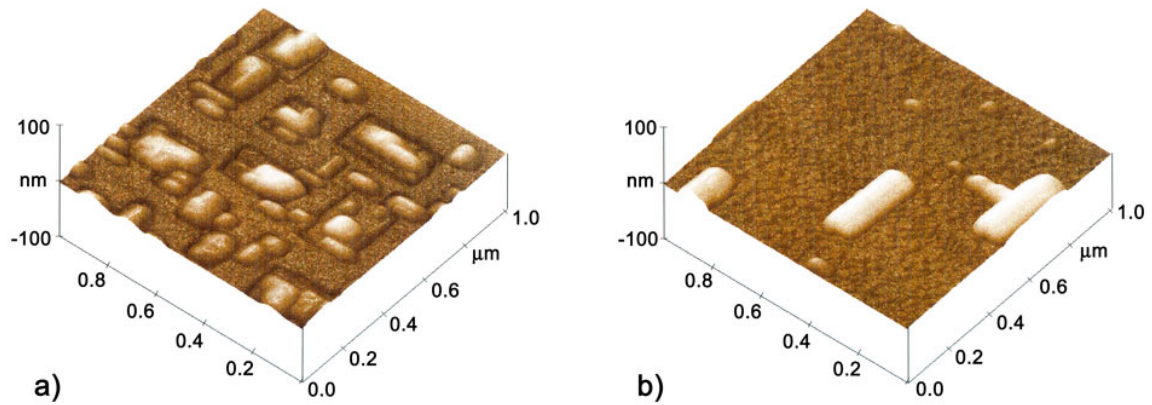


Abb. 4.40: Oberflächenstruktur (AFM-Messung) der NiSi_2 -Proben für $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$:
 a) ohne surfactant bilden sich Gräben um die Silicidinseln,
 b) mit dem surfactant Sb sind Gräben nicht nachweisbar

4.4.2 Phasen und Orientierungen

Auf Grund der Ähnlichkeiten in der Struktur von Si und NiSi_2 , sowie den nahezu gleichen Gitterabständen, wurde für die Phasenanalyse und die Untersuchung der Orientierungsbeziehungen der Inseln ausschließlich die Transmissions-Elektronenbeugung verwendet.

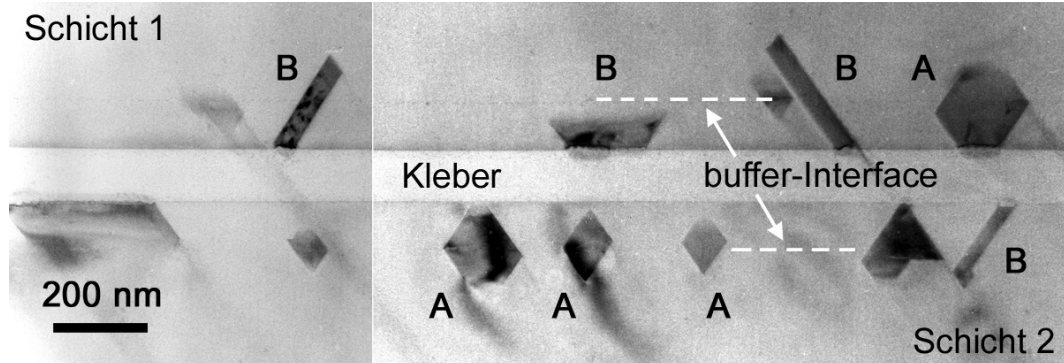


Abb. 4.41: NiSi_2 -Inseln, welche durch Reaktive Abscheidung (hier $T_{\text{Sub}}=400^\circ\text{C}$) auf ein surfactant terminiertes $\text{Si}(001)$ -Substrat entstanden sind, zeigen unterschiedliche Orientierungsbeziehungen. Längliche Inseln gehören zum B-Typ und kompakte zum A-Typ (Präparationsbedingt sind hier 2 Schichten face-to-face zusammengeklebt; Schnitt jeweils entlang einer $\{110\}\text{Si}$ -Ebene).

Die Untersuchungen ergaben, dass sich im untersuchten Temperaturbereich von 350°C - 600°C nur die Nickeldisilicid-Phase gebildet hat. Im Falle des Wachstums auf $\text{Si}(001)$, d.h. ohne surfactant, hatten alle untersuchten NiSi_2 -Inseln folgende Orientierungsbeziehung: $[01\bar{1}](111)\text{NiSi}_2 \parallel [01\bar{1}](111)\text{Si}$, d.h. sie gehören dem A-Typ an. Bei dieser Orientierung liegen die a-, b- und c-Achsen des NiSi_2 - parallel zu den entsprechenden Achsen des Si-Kristallgitters.

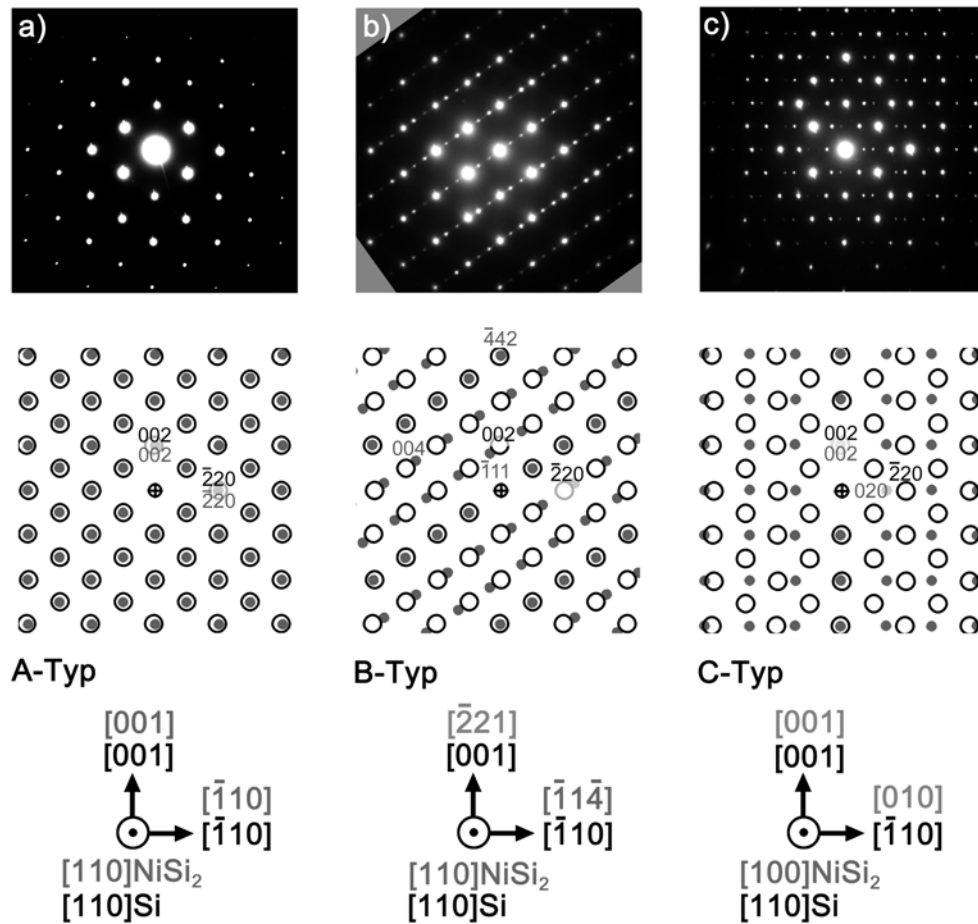


Abb. 4.42: Ergebnisse der TEM-Elektronenbeugung an Querschnittsproben mit den dazugehörigen Simulationen. Kleine, volle Symbole bezeichnen die Reflexe des NiSi_2 und große offene Symbole die des Siliciumsubstrates. Die in den Beugungsbildern zusätzlich auftretenden Reflexe lassen sich durch Mehrfachstreuung erklären.

Bei der Reaktiven Abscheidung auf $\text{Si}(001)\text{-Sb}$ wachsen außer den bereits bekannten NiSi_2 -Inseln vom A-Typ auch Inseln mit anderen Orientierungsbeziehungen (Abb. 4.41 und Abb. 4.42).

Die zweite nachgewiesene Orientierungsbeziehung (Abb. 4.42 b)) ist die als B-Typ bezeichnete Form mit: $[0\bar{1}1](111)\text{NiSi}_2 \parallel [01\bar{1}](111)\text{Si}$. Geometrisch entsteht diese Orientierung, wenn man A-Typ Kristalle um einen Winkel von 180° um die Normale der Grenzfläche zum Silicium, welche von $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen gebildet wird, dreht. Jenachdem welche $\{111\}\text{Si}$ -Ebene man wählt, können verschiedene Domänen entstehen.

Weiterhin wurde für den dritten Orientierungstyp (C-Typ) die Orientierungsbeziehung $[010](001)\text{NiSi}_2 \parallel [\bar{1}10](001)\text{Si}$ nachgewiesen (Abb. 4.42 c)). Sie entsteht geometrisch, wenn A-Typen um 45° an der Substrat-Oberflächennormalen gedreht werden.

In Abb. 4.42 sind die experimentellen Beugungsbilder, welche von Querschnittsproben gewonnen wurden, zusammen mit den dazugehörenden Simulationen dargestellt. Da auch

immer das Substrat-Silicium zum Beugungsbild beiträgt, stellen die Beugungsbilder Überlagerungen von Si und NiSi₂ dar. Zusätzlich kommt es zu Mehrfachstreuungsprozessen, wodurch weitere, in den Simulationen nicht berücksichtigte, Reflexe in den Beugungsbildern entstehen.

4.4.3 Diskussion

Die Ergebnisse zur Reaktiven Abscheidung von Ni auf Sb-freies Si(001) zeigen, dass die gewählten Präparationsbedingungen zu einem ausgeprägten Inselwachstum führen. Im untersuchten Temperaturbereich von 350°C bis 600°C bilden sich NiSi₂-Inseln, welche in erster Linie in das Substrat hineinwachsen. Die NiSi₂-Keimbildung findet an der Obeffläche statt. Da die Nickelatome zu den verstreut angeordneten Silicidinseln diffundieren können folgt, dass sie eine hohe Beweglichkeit haben. Es ist bekannt¹⁰⁹, dass die Nickeldiffusion die Silicidbildung dominiert, das erklärt auch das Hineinwachsen der Silicidinseln in das Si-Substrat. Das Tiefenwachstum wird weiterhin durch die hohe Beweglichkeit^{110, 111} von Ni-Atomen im Volumen des Siliciums gefördert. Die AFM-Untersuchungen fanden Grabenstrukturen um die Silicidinseln. Das zeigt, dass auch die Si-Diffusion, wenn auch nicht im großen Maße, am Wachstum der NiSi₂-Inseln beteiligt ist.

Die Phasenanalyse ergab für alle untersuchten Proben die Bildung der NiSi₂-Phase, wobei alle Inseln dem A-Typ angehören, d.h. bei ihnen liegt die a-, b- und c-Achse jeweils parallel zu den entsprechenden Kristallachsen des Siliciumsubstrates. Typisch für NiSi₂ auf Si(001) ist die Bevorzugung von {111}NiSi₂- bzw. {111}Si-Grenzflächen^{107, 108}, was zu der beobachteten Inselform (vierseitige NiSi₂-Pyramiden) führt. Die Abhängigkeit des Silicidwachstums von den Abscheidetemperaturen entspricht den Erwartungen, d.h. höhere Temperaturen führen zu größeren Inseln. Gleichzeitig verringert sich die Inseldichte, jedoch folgt die Inseldichte keiner Arrhenius-Funktion.

Aus den hier durchgeführten Untersuchungen und der Literatur (siehe auch Kapitel 2.3.3) kann folgendes Wachstumsmodell (Abb. 4.43 a)) für die reaktive Abscheidung von Ni auf Si(001) aufgestellt werden: Zu Beginn der Reaktiven Abscheidung werden Nickelatome in die Si(001)-Oberfläche eindringen. Das ist aus der Literatur zu den von Nickel-Atomen verursachten Dimerfehlstellen¹¹⁷ zu schließen. Die nachfolgende NiSi₂-Keimbildung erfolgt auf bzw. nahe der Si-Oberfläche. Die Keime wachsen und es bilden sich die beobachteten pyramidenförmigen NiSi₂-Inseln. An deren Wachstum ist in erster Linie die Nickeldiffusion und nur zu einem geringen Teil die Siliciumdiffusion beteiligt.

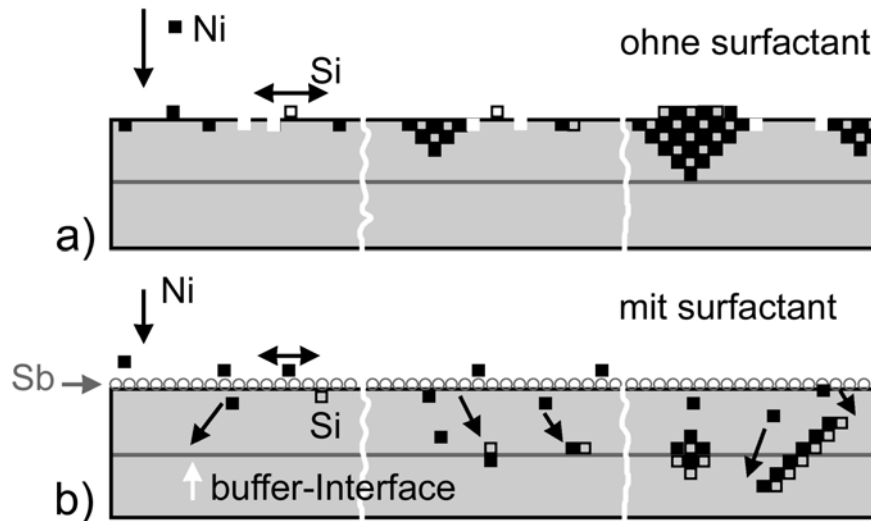


Abb. 4.43: Modelle für das NiSi_2 -Wachstum a) ohne und b) mit surfactant; zeitliche Entwicklung von links nach rechts

Die Reaktive Abscheidung von Nickel auf $\text{Si}(001)$ -Sb führt unter den beschriebenen Präparationsbedingungen ebenfalls zu einem Inselwachstum. Die TEM- und RBS-Untersuchungen zeigen jedoch, dass der Großteil der Silicidinseln am buffer-Interface lokalisiert ist. Besonders bei niedrigen Wachstumstemperaturen zeigen die TEM-Querschnittsaufnahmen vollständig in die Si-Matrix eingebettete NiSi_2 -Inseln. Das erklärt auch die SEM-Ergebnisse, d.h. die geringe Anzahl der oberflächlich sichtbaren Inseln und den niedrigen Silicidbedeckungsgrad. Die durchgeführten Untersuchungen lassen den Schluss zu, dass die Silicid-Keimbildung am buffer-Interface stattfindet.

Wie die Phasenanalyse zeigt, kommt es auch auf $\text{Si}(001)$ -Sb ausschließlich zur Bildung der NiSi_2 -Phase, wobei die NiSi_2 -Inseln nicht alle die gleiche Orientierung zum Substrat haben. Die drei gefundenen Orientierungstypen (A, B und C) konnten verschiedenen Inselformen zugeordnet werden, wobei die Form der A- und B-Typen auf unterschiedlich große Barrieren¹¹³ für die Nukleation einer neuen Silicidebene an den entsprechenden Grenzflächen zurückzuführen ist. Die Abhängigkeit der Inselgröße von der Abscheidetemperatur führt dazu, dass besonders bei hohen Substrattemperaturen viele Inseln die Si-Oberfläche erreichen, wobei die Aufklärung der in diesem Zusammenhang an der Oberfläche bzw. an der Silicidgrenzfläche gefundenen Strukturen noch weiterer Untersuchungen bedarf.

Die Untersuchungen zur Reaktiven Abscheidung von Nickel auf $\text{Si}(001)$ -Sb können zu folgender Modellvorstellung zusammengefasst werden (Abb. 4.43 b)): Der wesentliche Punkt ist die Terminierung und damit die Passivierung der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche durch eine Monolage Sb. Überträgt man die Ergebnisse von M. Yoshimura¹¹⁴ und S. Higai¹¹⁵ über die H-Passivierung von $\text{Si}(001)$ auf die Passivierung der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche mit Sb so folgt,

dass ein Einbau von Ni in die Si(001)-Oberfläche energetisch ungünstig wird. Die Ergebnisse zeigen, dass die NiSi₂-Keimbildung nicht an der Oberfläche sondern im Volumen des Siliciums stattfindet. Dafür ist es notwendig, dass die Ni-Atome die Si(001)-Sb Oberfläche durchdringen, jedoch nicht mit dem Silicium der oberflächennahen Bereiche reagieren. Im untersuchten Temperaturbereich ist die Beweglichkeit der Ni-Atome im Silicium^{110, 111} groß genug, um das buffer-Interface zu erreichen. Dort befinden sich Störungen im Gitter des Siliciums, somit sind am buffer-Interface bevorzugte Keimbildungsplätze vorhanden. Diese zufälligen Störungen am buffer-Interface sind sicherlich auch für die verschiedenen Orientierungen der Silicidinseln verantwortlich. Es ist auf Grund der geringen Zahl der Inseln des C-Typs nicht möglich deren Nukleationsort zweifelsfrei festzulegen. Die unterschiedlichen Wachstumsgeschwindigkeiten¹¹³ der verschieden NiSi₂-Grenzflächen sorgen für die entsprechenden Inselformen und das extrem tiefe Einwachsen der Inseln des B-Typs. Die Volumendiffusion der Nickelatome im Silicium sorgt für den notwendigen Materialtransport. Welche Folgen das surfactant für die Diffusion des Nickels auf der Si(001)-Sb Oberfläche hat, ist unbekannt. Siliciumatome werden auf der passivierten Oberfläche nur eine geringe Aufenthaltswahrscheinlichkeit haben, jedoch spielt eine Oberflächendiffusion, nach dem gerade beschriebenen Modell, erst zum Zeitpunkt des Heranwachsens der Silicidinseln an die Oberfläche eine Rolle.

4.4.4 Zusammenfassung

Der Einfluss einer Sb-Terminierung auf das Anfangsstadium des Wachstums von NiSi₂-Inseln auf Si(001) wurde für das Verfahren der Reaktiven Abscheidung untersucht. Die Substrattemperatur wurde im Bereich von 350°C bis 600°C variiert, wobei die abgeschiedene Ni-Menge für alle Proben dem Äquivalent einer 5 nm dicken Metallschicht entsprach. Die Präparationsbedingungen führen im gesamten Substrattemperaturbereich ausschließlich zur Bildung der Nickeldisilicid-Phase. Nach der Nickelabscheidung war auch bei der höchsten Substrattemperatur von 600°C noch etwa $\frac{2}{3}$ der ursprünglich einen ML Sb auf den Proben nachweisbar. Die Untersuchungen zeigten keinen Einbau von Sb in das NiSi₂. Das Antimon bleibt während der Reaktiven Abscheidung auf der Proben-Oberfläche. Das surfactant Sb bewirkt eine Verlagerung der NiSi₂-Keimbildung von der Oberfläche an das buffer-Interface, d.h. an die Grenzfläche zwischen dem Si-Substrat und dem Si-buffer, somit findet das NiSi₂-Wachstum im Volumen des Siliciums statt. Die Störungen am buffer-Interface können für die notwendigen Keimbildungsplätze sorgen. Die sich bildenden NiSi₂-Inseln lassen sich in drei Gruppen einteilen, welche sich sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Orientierung zum Si-Substrat unterscheiden. Der A-Typ, mit

$[01\bar{1}](111)\text{NiSi}_2 \parallel [01\bar{1}](111)\text{Si}$, ist 3-dimensional und am besten als Doppelpyramide zu beschreiben. Die Seitenflächen werden von $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen begrenzt. Inseln dieser Orientierung entstehen auch auf nicht mit Sb terminierten Si-Substraten, dort jedoch an der Oberfläche und als einfache Pyramiden. Der B-Typ, mit $[0\bar{1}1](111)\text{NiSi}_2 \parallel [01\bar{1}](111)\text{Si}$, hat ein 2-dimensionales Erscheinungsbild. Er wächst unter einem Winkel von $54,7^\circ$ zur Probenoberfläche und kann sehr große Tiefen erreichen. Der C-Typ, mit $[010](001)\text{NiSi}_2 \parallel [\bar{1}10](001)\text{Si}$, kommt nur selten vor und hat eine kubische Form. Bei ihm werden die Grenzflächen zum Silicium nicht von $\{111\}\text{Si}$ -Ebenen gebildet.

Als Fazit der Untersuchungen kann man zusammenfassen, dass das surfactant Sb im Falle des NiSi_2 -Wachstums wie eine Passivierungsschicht wirkt und die Keimbildung an der $\text{Si}(001)$ -Oberfläche unterbindet. Es kommt zu einer Verlagerung der Keimbildung in das Innere des Siliciums. Weiterführende Untersuchungen bieten sich bezüglich der Herstellung vergrabener Schichten an. Hierzu sollten jedoch Versuche mit $\text{Si}(111)$ -Substraten durchgeführt werden, da die $\{111\}\text{Si}$ -Grenzflächen beim Wachstum der NiSi_2 -Inseln bevorzugt werden.

4.5 Vergleichende Betrachtung der untersuchten Systeme

Die experimentellen Ergebnisse zeigen, dass sich die drei untersuchten surfactant-Silicid-Systeme zum Teil deutlich unterscheiden, jedoch sind die prinzipiellen Prozesse die zum Entstehen der Silicidschichten führen die Gleichen (Abb. 4.44). Diese sind: die Diffusion der beiden Spezies (Metall und Silicium), die Silicid-Keimbildung und das darauffolgende Wachsen der Keime zur Silicidinsel bzw. zur Silicidschicht. Mit Beginn der Keimbildung müssen Reaktionen zwischen dem Metall und dem Silicium stattfinden, d.h. an der Wachstumsfront müssen beide Spezies vorhanden sein und miteinander reagieren können. Das surfactant als drittes Element in diesem System kann auf all diese Vorgänge Einfluss nehmen.

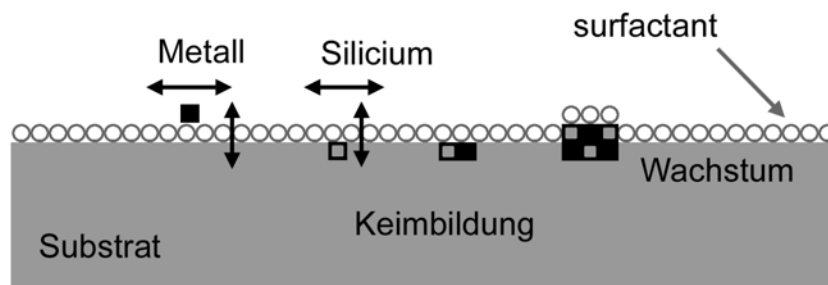


Abb. 4.44: Prozesse bei der surfactant-gesteuerten Reaktiven Abscheidung

Die Anforderungen an ein surfactant waren, dass es nicht in die Grenzfläche Schicht | Substrat und nicht in die wachsende Schicht eingebaut wird und dass es auf das Wachstum Einfluss nimmt. Idealerweise sollte es auch noch den Wachstumsmodus verändern. Die Untersuchungen ergaben für alle drei Silicide, dass eine Segregation des Sb während des Silicidwachstums stattfindet, d.h. Sb an der Oberfläche bleibt bzw. an die neu entstehende Oberfläche diffundiert. Weiterhin konnte für alle drei Silicid-Systeme ein Einfluss des surfactant Sb auf die Wachstumsprozesse gefunden werden. Was die Experimente nicht zeigen konnten ist eine Veränderung des Wachstumsmodus, d.h. den Übergang vom Inselwachstum zum Lagenwachstum.

Die erste Gemeinsamkeit der untersuchten Systeme ist die mit Sb-terminierte Si(001)-Oberfläche als effektive Substratoberfläche zu Beginn der Metallabscheidung. Aus der Literatur zur Oberfläche Si(001)-Sb (Kapitel 2.1.2) ist bekannt, dass sich chemische Bindungen zwischen Sb und Si ausbilden. Silicium ist das einzige Element, dass in den untersuchten Systemen im Überschuss vorhanden ist. Dies macht es möglich, dass auch während des Silicidwachstums die Sb-Atome an die Si-Atome gebunden bleiben. Obwohl auch die Metalle chemische Bindungen mit Antimon eingehen könnten, zeigen die

Untersuchungen zur Segregation des Antimons (Kapitel 4.1.2), dass es bei der Anwesenheit von Silicium stets zur bevorzugten Bildung von Metall-Silicium-Phasen kommt.

Eine Bindung des Antimons an Si-Atome erklärt auch, weshalb die Untersuchungen zur Desorption des Sb (Kapitel 4.1.3) nur geringe Unterschiede in der Temperaturabhängigkeit der nach der Metallabscheidung nachweisbaren Sb-Menge fanden. Diese Untersuchungen ergaben eine weitere Gemeinsamkeit, nämlich die der maximal nutzbaren Substrattemperatur. Es zeigte sich, dass Substrattemperaturen über 600°C nicht für ein surfactant-gesteuertes Silicidwachstum (ohne eine zusätzliche Sb-Abscheidung) geeignet sind, da wesentliche Anteile der ursprünglichen einen Monolage Sb desorbieren. Nach unten wird der Temperaturbereich durch die Notwendigkeit der Segregation des surfactant begrenzt. Für eine möglichst vollständige Segregation sind hohe Temperaturen bzw. lange Zeiten notwendig. Weiterhin erfordert die Reaktive Abscheidung den Transport der Reaktionspartner (Metall und / oder Silicium) an die Wachstumsfront und für die Bildung der jeweiligen Silicidphasen müssen Reaktionsbarrieren durch thermische Aktivierung überwunden werden. Auch wenn eine untere Temperaturgrenze nicht explizit untersucht wurde, erscheinen Substrattemperaturen unterhalb von 300°C als wenig geeignet.

Ungeachtet der Tatsache, dass alle untersuchten Silicide mit Metallen aus der 4. Periode des Periodensystems der Elemente gebildet wurden, unterscheiden sich die Systeme beträchtlich. Das ist jedoch ein Verhalten, welches auch ohne surfactant zu beobachten ist. Die drei untersuchten Metalle haben unterschiedliche Beweglichkeiten auf und in Silicium und auch die Reaktivität der Metalle unterscheidet sich. Die Morphologie der sich bildenden Silicidschichten wird stark von der unterschiedlichen Transportgeschwindigkeit der beiden Reaktionspartner bestimmt. Dasjenige Element, dass am schnellsten diffundiert, hat auch den stärksten Einfluss auf das Silicidwachstum. Die durchgeführten Untersuchungen zeigten, dass für das Mn-Si-System sowohl die Mn- als auch Si-Atome eine hohe Beweglichkeit haben. Für das Ti-Si- und das Ni-Si-System zeigte sich, dass im ersteren die Si-Diffusion und im letzteren die Ni-Diffusion entscheidend ist.

Durch die Terminierung der Substratoberfläche mit Sb wird die Oberflächendiffusion der Si-Atome eingeschränkt. Das zeigt sich für das Mn-Si-System in einer unterdrückten Grabenbildung und dem Tiefenwachstum der $\text{MnSi}_{1,73}$ -Inseln. Im Ti-Si-System zeigt sich die reduzierte laterale Si-Diffusion in der unterdrückten pinhole- bzw. Löcherbildung. Für das Ni-Si-System führt die Terminierung mit Sb zu einer vollständigen Passivierung der Substratoberfläche. Da sich an der Oberfläche keine Silicidkeime bilden, folgt dass nur wenige freie bzw. reaktionsfähige Si-Atome auf der Oberfläche vorhanden sind.

Der Einfluss des surfactant auf die Diffusion der Metall-Atome ist schwerer aufzuklären, da die durchgeführten Experimente darüber keine direkte Auskunft geben. Zum einen sollte die Diffusion auf einer passivierten Oberfläche prinzipiell mit einer geringeren Aktivierungsenergien verbunden sein (Kapitel 2.2.2), jedoch zeigen die Untersuchungen zur Struktur der Si(001)-Sb Oberfläche und die Auswertung der Literatur (Kapitel 2.1.2), dass eine hohe Dichte von Störungen in der Sb-Monolage vorhanden ist. Somit könnten die Metall-Atome auch relativ schnell in die Oberfläche eindringen, d.h. dass die Verweilzeit auf der Oberfläche möglicherweise sehr kurz ist.

Die Untersuchungen zeigten weiterhin, dass es vom jeweiligen Silicidsystem abhängt in welcher Weise das surfactant die Keimbildung beeinflusst, wobei sowohl die Anzahl der sich bildenden Keime, deren Orientierung zum Substrat, aber auch der Keimbildungsort verändert werden können. Es konnte kein wesentlicher Unterschied in den Endprodukten, d.h. den entstandenen Silicidphasen, gefunden werden. Einzig bei den Titansiliciden zeigten die XRD-Messungen (bei $T_{\text{Sub}}=400^{\circ}\text{C}$) verschiedene Silicidphasen an. Diese Messungen können aber nicht ausschließen, dass bei diesen beiden Titansilicidproben (mit und ohne Sb) nicht jeweils mehrere Phasen nebeneinander vorliegen. Die Ursache für die Unabhängigkeit der Phasenbildung von der Anwesenheit des surfactant, ist darin zu sehen, dass die Disilicidphasen (bzw. die HMS-Phasen) die stabilen Endphasen darstellen.

5 Zusammenfassung

In dieser Arbeit wurde erstmalig systematisch untersucht, ob sich das Konzept des surfactant-gesteuerten Wachstums auf das reaktive Silicidwachstum übertragen lässt. Als Beispielsysteme dienten die Silicide des Mangans, Titans und Nickels, wobei Antimon als surfactant eingesetzt wurde. Die Präparation der Silicidschichten erfolgte im UHV durch das Verfahren der Reaktiven Abscheidung.

In einer ausführlichen Literaturanalyse wurden die Modellvorstellungen für das surfactant-gesteuerte Wachstum, welche im Wesentlichen durch Untersuchungen an nichtreaktiven Systemen wie der Ge-Epitaxie auf Silicium gewonnen wurden, ausgewertet und auf den hier vorliegenden Fall des reaktiven Silicidwachstums übertragen.

An ein surfactant werden zwei Anforderungen gestellt: Es muss während der Schichtabscheidung an die jeweilige Probenoberfläche segregieren, d.h. das surfactant darf nicht in die Grenzfläche Substrat | Schicht und nicht in die wachsende Schicht eingebaut werden. Weiterhin muss das surfactant die Prozesse, die zum Entstehen der Schichten führen, beeinflussen. Diese Einflussnahme kann sowohl die Diffusionsprozesse, die Keimbildung als auch das Wachstum der Keime betreffen. In den hier untersuchten reaktiven Systemen ist zusätzlich ein direkter Einfluss auf die Silicidreaktion möglich.

Die Untersuchungen zeigen, dass es unter den gewählten Präparationsbedingungen für alle drei Metallabscheidungen zu einer Segregation des Sb kommt. Auch eine Einflussnahme auf die Wachstumsprozesse konnte für alle drei untersuchten Systeme nachgewiesen werden, wobei die jeweiligen Silicid-Systeme unterschiedlich auf die Anwesenheit des surfactant Sb reagieren.

Für die einzelnen Silicide erbrachten die Untersuchungen folgendes:

- Für die Reaktive Abscheidung von Mn auf Si(001)-Sb sind wesentliche Ergebnisse, dass das surfactant Sb eine bis zu 100fach höhere Inseldichte verursacht und es zu einer fast vollständigen Bedeckung der Si-Oberfläche mit dem Silicid kommt. Die Mangansilicidinseln wachsen auf Grund der Anwesenheit des surfactant bevorzugt in das Substrat hinein. Das surfactant Sb unterdrückt die laterale Diffusion des Siliciums. Sowohl mit als auch ohne surfactant wachsen Inseln mit unterschiedlichen Orientierungsbeziehungen zum Si-Substrat. Die XRD-Untersuchungen zeigen ein Umklappen von einer ohne Sb bevorzugten $[110]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur in eine mit surfactant bevorzugte $[100]\text{Mn}_4\text{Si}_7 \parallel [001]\text{Si}$ - Textur. Die TEM-Unter-

suchungen fanden weitere Orientierungsbeziehungen, welche in der XRD nicht nachweisbar sind.

- Für die Reaktive Abscheidung von Ti auf Si(001)-Sb ist ein wesentliches Ergebnis, dass die Si-Oberflächendiffusion und damit das Entstehen von Erosionsstrukturen im Si-Substrat unterdrückt wird. Sowohl die SEM- als auch die TEM-Untersuchungen zeigen eine Verbesserung der Schichtqualität, jedoch deuten die XRD-Messungen auf einen Verlust an kristalliner Qualität bzw. auf einen geringeren Anteil orientierter Körner hin.
- Für die Reaktive Abscheidung von Ni auf Si(001)-Sb ist ein wesentliches Ergebnis, dass das surfactant Sb eine Verlagerung der NiSi₂-Keimbildung von der Oberfläche des Si-Substrates an das buffer-Interface bewirkt. Somit findet das NiSi₂-Wachstum im Volumen des Siliciums statt. Die Störungen am buffer-Interface können für die notwendigen Keimbildungsplätze sorgen. Die beobachteten NiSi₂-Inseln lassen sich in drei Gruppen einteilen, welche sich sowohl in ihrer Form als auch in ihrer Orientierung zum Si-Substrat unterscheiden.

Die durchgeführten Experimente sind als Grundlagenuntersuchungen zum surfactant-gesteuerten Wachstum von Siliciden zu sehen. Als wesentlicher Wirkmechanismus zeigt sich bei allen untersuchten Systemen die Veränderung von Diffusionsprozessen, wobei besonders die Oberflächendiffusion des Siliciums betroffen ist. Zusätzlich kann die Keimbildung beeinflusst und die Reaktivität der Substratoberfläche reduziert werden. Weiterführende Untersuchungen, speziell auf atomarer Ebene, sind notwendig um zwischen verschiedenen surfactant-Modellen unterscheiden zu können.

Anhang A

Struktur der Dimere auf Si(001)-Oberflächen

Die Aufklärung der atomaren Struktur der Rekonstruktion der Si(001)-Oberfläche hat sich über Jahrzehnte hingezogen¹²⁷. In der vorliegenden Arbeit wird von einer Si(001)(2x1)-Rekonstruktion ausgegangen. Jedoch zeigen theoretische Berechnungen^{125, 126} und experimentelle Untersuchungen¹²⁷, dass die Si-Dimere auf der rekonstruierten Si(001)-Oberfläche nicht symmetrisch sind, d.h. ein Si-Atom des Dimers ist nach innen und das andere Si-Atom nach außen verschoben. In Abhängigkeit von der Ausrichtung der Dimere in benachbarten Dimerreihen bildet sich eine (4x2)- oder (2x2)-Oberflächenstruktur. Der Energiegewinn gegenüber symmetrischen Dimeren ist gering, was dazu führt, dass bei Raumtemperatur die Dimere korreliert schwingen und bei „langsamen“ Messverfahren als symmetrische Dimere erscheinen¹²⁷, welche mit einer (2x1)-Rekonstruktion verbunden sind.

Bei einem (angenommenen) symmetrischen Si-Dimer hat jedes der beiden Si-Atome je ein ungepaartes Elektron. Diese Elektronen bilden ein Dimer- π -Orbital (genauer zwei Orbitale: π und π^*), wobei nur das untere besetzt ist. Das System kann eine Energie von etwa 0,14 eV gewinnen, wenn sich das π -Band aufspaltet und ein Ladungstransfer vom ersten zum zweiten Siliciumatom stattfindet. Die „Neuverteilung“ der Ladung ist von einer Änderung der Atompositionen begleitet. Das erste Si-Atom (positiv geladen) rückt nach innen (Richtung Volumen) und das zweite Atom (negativ geladen) rückt nach außen (Richtung Vakuum). Die Berechnungen^{125, 126} ergeben Kippwinkel von etwa 19° für die asymmetrischen Si-Dimere. In einer Dimerreihe richten sich benachbarte Dimere alternierend aus.

Sb bildet auf Si(001) ebenfalls Dimere, jedoch besitzt jedes der beiden Sb-Atome zwei Elektronen, d.h. die Dimer- π -Orbitale (bindendes und antibindendes Orbital) sind voll besetzt und ein Ladungstransfer ist nicht möglich. Theoretische Untersuchungen¹²⁸ für Dimere aus Elementen der 5. Hauptgruppe (Sb, As, P, Bi) auf der Si(001)-Oberfläche zeigen, dass symmetrische Dimere bei diesen Adsorbatstrukturen die energetisch bevorzugte Form darstellen.

Anhang B

Bildung amorpher Silicidschichten

Die Bildung von amorphen Silicidschichten wurde bei den Festphasenreaktionen zwischen Silicium und vielen Übergangsmetallen beobachtet. Hierbei bildet sich an der Grenze zwischen dem Silicium und dem Metall eine dünne amorphe MeSi_x -Schicht aus. Die Reaktive Abscheidung kann ebenfalls zur Bildung von amorphen Silicidschichten führen, wie R.T. Tung⁹⁹ für das Ti-Si-System zeigen konnte.

Artikel von L.J. Chen und Mitarbeitern¹²⁹ geben einen aktuellen Überblick zum Thema „amorphe Silicidschichten“. Weitere Veröffentlichungen, die sich eher allgemein mit der Bildung von amorphen Zwischenschichten befassen, sind z.B. die von R.B. Schwarz¹³⁰, U. Gösele¹³¹ oder R. Benedictus¹³². Weiterhin existieren eine Reihe von Arbeiten^{133, 134} die sich explizit mit der Bildung amorpher TiSi_x -Schichten befassen.

Die Bildung der amorphen Silicidschichten ist noch nicht vollständig verstanden. Die Diskussion in der Literatur dreht sich auch um die Frage, ob die Bildung der amorphen Schichten allein auf kinetische Effekte zurückzuführen ist oder ob sie thermodynamisch stabil sind. Alle Systeme, bei denen amorphe Zwischenschichten gefunden wurden, weisen eine negative freie Mischungsenthalpie auf. Sie wird als Triebkraft für die Bildung der amorphen Schicht angesehen. Die schnelle Diffusion eines Partners in die Grenzflächenschicht sorgt für die Bildung der amorphen Mischschicht. Dies erfolgt bereits bei Temperaturen, welche für die Bildung der kristallinen Phasen zu gering wären. Die frei werdende Mischungsenthalpie verringert die Triebkraft für die Bildung der kristallinen Silicidphasen. Weiterhin ist die Grenzflächenenergie für viele Kristall | Kristall - Interface größer als für entsprechende Interface bei denen ein Partner amorph ist¹³². Somit kann die amorphe Schicht für kleine Dicken thermodynamisch stabilisiert sein. Dies passt zu den experimentellen Befunden, dass die Schichtdicken für die amorphen Zwischenschichten in der Regel sehr klein, im Bereich von 1 nm bis einige 10 nm, sind. Die Bildung der amorphen Silicidschicht erfolgt bei einigen Siliciden bereits bei Raumtemperatur, die Dicke der Schicht steigt jedoch mit zunehmender Temperatur an. Für das Ti-Si-System wurden beispielsweise Schichtdicken für die amorphe Phase von bis zu 18 nm nach einer Temperung bei 400°C gefunden¹³⁴. Bei noch höheren Temperaturen erfolgt die Umwandlung in die kristallinen Silicidphasen.

Danksagung

Solch eine Arbeit entsteht natürlich nicht von alleine und auch nicht durch die Arbeit eines Einzelnen, deshalb möchte ich mich bei allen bedanken, die in irgendeiner Weise Anteil an dieser Arbeit hatten:

- Besonders möchte ich mich bei Herrn Prof. H.-J. Hinneberg bedanken, da er mir die Möglichkeit geboten hat, diese Promotionsarbeit am Lehrstuhl für Oberflächen- und Grenzflächenphysik durchzuführen.
- Der Edgar-Heinemann-Stiftung danke ich dafür, dass ich zwei Jahre lang in den Genuss eines Promotionsstipendiums gekommen bin.
- Herrn Dr. S. Teichert danke ich für die Anregung zu diesem Promotionsthema und die Einführung in die „Mysterien“ der MBE-Anlage.
- Herrn Dr. G. Beddies danke ich für seine unverzichtbare Hilfe, wenn es galt experimentelle Probleme zu lösen.
- Frau Dr. A. Mogilatenko und Frau Dr. M. Falke danke ich für die Durchführung der TEM-Untersuchungen und die geduldigen Erklärungen zur Elektronenbeugung.
- Dank auch an: Frau Dipl. Ing. B. Mainz für die SEM-Aufnahmen, Frau E. Weiße dafür, dass sie in aller Frühe die Si-Wafer geätzt hat und Frau K. Werner für die von ihr präparierten TEM-Proben.
- Besonders dankbar bin ich auch für die hervorragende Arbeitsatmosphäre am Lehrstuhl Oberflächen- und Grenzflächenphysik, woran alle Beteiligten ihren Anteil haben.
- Ich möchte auch meinen Eltern für ihre langjährige moralische und finanzielle Unterstützung danken.
- Dank auch an alle, die bisher nicht erwähnt wurden ...

Abkürzungsverzeichnis

Abkürzungen im Literaturverzeichnis (Zeitschriften)	
Appl. Phys. Lett.	Applied Physics Letters
Appl. Surf. Sci.	Applied Surface Science
J. Appl. Phys.	Journal of Applied Physics
J. Cryst. Growth	Journal of Crystal Growth
J. Phys.: Condens. Matter	Journal of Physics: Condensed Matter
J. Vac. Sci. Technol.	Journal of Vacuum Science and Technology
Jpn. J. Appl. Phys.	Japanese Journal of Applied Physics
Mat. Res. Soc. Symp. Proc.	Materials Research Society Symposium Proceedings
Mater. Sci. Eng.	Materials Science and Engineering
Microsc. Res. Tech.	Microscopy Research and Technique
Nuc. Instr. and Meth. in Phys. Res.	Nuclear Instruments and Methods in Physics Research
Phys. Rev.	Physical Review
Phys. Rev. Lett.	Physical Review Letters
Rep. Prog. Phys.	Reports on Progress in Physics
Surf. Sci.	Surface Science
Surf. Sci. Lett.	Surface Science Letters

Analyseverfahren	
AES	A uger E lectron S pectroscopy
AFM	A tomic F orce M icroscopy
EELS	E lectron E nergy L ost S pectroscopy
LEED	L ow E nergy E lectron D iffraction
RBS	R utherford B ackscattering S pectrometry
RHEED	R eflection H igh E nergy E lectron D iffraction
SEM	S canning E lectron M icroscopy
TEM	T ransmission E lectron M icroscopy
XRD	X - R ay D iffraction

Sonstiges	
ML	M ono L ayer {1 ML auf Si(001) = $6,7 \cdot 10^{14}$ Atome /cm ² }
UHV	U ltra H igh V acuum
MBE	M olecular B eam E pitaxy
RCA	von der „ R adio C orporation of A merica“ eingeführter Standardprozess für die Reinigung von Si-Wafern
HMS	H igher M anganese S ilicides
at. %	Atomprozent

Erklärung

Ich erkläre hiermit, dass ich die vorliegende Arbeit selbstständig und nur unter Benutzung der angegebenen Quellen und Hilfsmittel angefertigt habe.

Chemnitz, den 20.03.2003

Lebenslauf

Persönliche Daten:

Name: Heiko Hortenbach
geboren am: 26.01.1975 in Freiberg

Schul Ausbildung:

1981-1986 OS „Juri Gagarin“ in Freiberg
1986-1990 OS „Karl Liebknecht“ in Feiberg
1990-1993 „Geschwister Scholl“ Gymnasium in Freiberg
1993 Abschluss: Abitur

Studium:

1993 Immatrikulation an der TU Chemnitz, Studiengang: Diplom-Physik
1994-1995 2 Urlaubssemester
1999 Abschluss: Diplom-Physiker
Diplomthema: „Festphasenreaktionen metallischer Doppelschichten mit Silicium“

Wissenschaftliche Arbeit:

2000-2003 Promotionsstudent an der TU Chemnitz
2000-2001 Promotionsstipendium des Freistaates Sachsen
2001-2003 Promotionsstipendium der Edgar-Heinemann-Stiftung
Jan.-Mär. 2003 wissenschaftlicher Mitarbeiter

Literaturverzeichnis

- ¹ D.A. Steigerwald, I. Jacob, W.F. Egelhoff Jr.; Surf. Sci. **202** 472-92 (1988)
- ² M. Copel, M.C. Reuter, E. Kaxiras, R.M. Tromp; Phys. Rev. Lett. **63** 632-635 (1989)
- ³ J.A. Venables, G.D.T. Spiller and M. Hanbrücken; Rep. Prog. Phys. **47** 399-459 (1984)
- ⁴ "Handbook of Thin Film Materials"; H.S. Nalwa (ed.) Volume 1, 319-373 (2002); ISBN 0-12-512909-2
- ⁵ O.L. Alerhand, A. Nihat Berker, J.D. Joannopoulos, and David Vanderbilt, R.J. Hamers and J.E. Demuth; Phys. Rev. Lett. **64** 2406-2409 (1990)
- ⁶ D.J. Chadi; Phys. Rev. Lett. **59** 1691-1694 (1987)
- ⁷ Kengo Ishiyama, Yasunori Taga, Ayahiko Ichimiya, Phys. Rev. B **51** 2380-2386 (1995)
- ⁸ R.J. Hamers, R.M. Tromp and J.E. Demuth; Phys. Rev. B **34** 5343-5357 (1986)
- ⁹ G.W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal; Phys. Rev. Lett. **65** 504-507 (1990) + Kommentare: E. Sacher, A. Yelon; Phys. Rev. Lett. **66** 1647 (1991)
- ¹⁰ S.A. Barnett, Harold F. Winters and J.E. Greene; Surf. Sci. **165** 303-326 (1986)
- ¹¹ Y. W. Mo; Phys. Rev. Lett. **69** 3642-3646 (1992)
- ¹² Shaoping Tang and A.J. Freeman; Phys. Rev. Lett. **47** 1460-1465 (1993)
- ¹³ Byung Deo Yu and Atsushi Oshiyama; Phys. Rev B **50** 8942-8945 (1994)
- ¹⁴ D.H. Rich, G.E. Franklin, F.M. Leibsle, T. Miller, and T.-C. Chiang; Phys. Rev. B **40** 11804-11816 (1989)
- ¹⁵ D.H. Rich, F.M. Leibsle, A. Samsavar, E.S. Hirschhorn, T. Miller and T.-C. Chiang; Phys. Rev. B **39** 12758-12763 (1989)
- ¹⁶ Jung-Hyung Cho and Myung-Ho Kang; Phys. Rev. B **51** 5058-5060 (1995)
- ¹⁷ J. Nogami, A.A. Baski and C.F. Quate; Appl. Phys. Lett. **58** 475-477 (1990)
- ¹⁸ B. Garni, I.I. Kravchenko, C.T. Salling; Surf. Sci. **423** 43-52 (1999)
- ¹⁹ Young Joo Lee, Jeon Wo Kim and Sehun Kim; J. Phys. Condens Matter **9** L583-L590 (1997)
- ²⁰ R.D. Bringans, D.K. Biegelsen, L.-E. Swartz; Phys. Rev. B **44** 3054-3063 (1991)
- ²¹ M. Richter, J.C. Woicik, J. Nogami, P. Pianetta, K.E. Miyano, A.A. Baski, T. Kendelewicz, C.E. Bouldin, W.E. Spicer, C.F. Quate, I. Lindau; Phys. Rev. Lett. **65** 3417-3420 (1990)
- ²² L.H. Chang and E.I. Altman; Phys. Rev. B **63** 195309_1-13 (2001)
- ²³ B. Voigtländer, M. Kästner; Surf. Sci. **464** 131-144 (2000)
- ²⁴ Richard L. Schwoebel, Edward J. Shipsey; J. Appl. Phys. **37** 3682-3686 (1966); Richard Schwoebel; J. Appl. Phys. **40** 614-618 (1969)
- ²⁵ Y.W. Mo; Phys. Rev. Lett. **71** 2923-2926 (1993)
- ²⁶ Ernst Bauer; Zeitschrift für Kristallographie; Bd. **110** 372-431 (1958)
- ²⁷ Georg Rosenfeld, Roland Servaty, Christian Teichert, Bene Poelsema, George Comsa; Phys. Rev. Lett. **71** 895-898 (1993)

-
- ²⁸ Daniel Kandel, Efthimios Kaxiras; Solid State Physics **54** 219- (2000); Daniel Kandel, Efthimios Kaxiras; Phys. Rev. Lett. **75** 2742-2745 (1995); Efthimios Kaxiras; Thin Solid Films **272** 386-398 (1996)
- ²⁹ M. Copel, M.C. Reuter, M. Horn von Hoegen, R.M. Tromp; Phys. Rev. B **42** 11682-11689 (1990)
- ³⁰ J. Massies, N. Grandjean; Phys. Rev. B **48** 8502-8505 (1993)
- ³¹ B. Voigtländer, A. Zinner, T. Weber, H.P. Bonzel; Phys. Rev. B **51** 7583-7591 (1995)
- ³² K. Schroeder, A. Antons, R. Berger, S. Blügel; Phys. Rev. Lett. **88** 046101-1...4 (2002)
- ³³ Allan Ayres; <http://mse.stanford.edu/people/faculty/white/surfsumm.html>
- ³⁴ Young-Jo Ko, K.J. Chang, Jae-Yel Yi; Phys. Rev. B **60** 1777-1782 (1999)
- ³⁵ M.E. Gonzalez-Mendez, N. Takeuchi; Surf. Sci. **441** L897-L903 (1999)
- ³⁶ Takahisa Ohno; Thin Solid Films **272** 331-344 (1996)
- ³⁷ Takahisa Ohno; Phys. Rev. Lett. **73** 460-463 (1994)
- ³⁸ Byung Deok Yu, Atsushi Oshiyama; Phys. Rev. Lett. **72** 3190-3193 (1994)
- ³⁹ Zhenyu Zhang, Max G. Lagally; Phys. Rev. Lett. **72** 693-696 (1994)
- ⁴⁰ S.J. Jenkins, G.P. Srivastava; Surf. Sci. **398** L308-L313 (1998)
- ⁴¹ Ivan Markov; Surf. Sci. **429** 102-116 (1999)
- ⁴² J. Tersoff, A.W. Denier van der Gon, R.M. Tromp; Phys. Rev. Lett. **72** 266-269 (1994)
- ⁴³ Shudun Liu, Lutz Böning, John Detch, Horia Metiu; Phys. Rev. Lett. **74** 4495-4498 (1995)
- ⁴⁴ Ivan Markov; Phys. Rev. B **53** 4148-4155 (1996)
- ⁴⁵ Albert-Laszlo Barabasi; Phys. Rev. Lett. **70** 4102-4105 (1993)
- ⁴⁶ Ming Jiang, Xu-yan Zhou, Bao-xing Li, Pei-lin Cao; Phys. Rev. B **60** 8171-8177 (1999)
- ⁴⁷ Luis A. Nunes Amaral, Joachim Krug; Phys. Rev. E **55** 7785-7788 (1997)
- ⁴⁸ R.T. Tromp, M.C. Reuter; Phys. Rev. Lett. **68** 954-957 (1992)
- ⁴⁹ D. Reinking, M. Kammler, M. Horn-von Hoegen, K.R. Hofmann; Appl. Phys. Lett. **71** 924-926 (1997)
- ⁵⁰ H. J. Osten, J. Klatt, G. Lippert, B. Dietrich, E. Bugiel; Phys. Rev. Lett. **69** 450-453 (1992)
- ⁵¹ A.A. Bailes III, M.A. Boshart, L.E. Seiberling; Nucl. Instr. and Meth. in Phys. Res. B **136-138** 804-809 (1998)
- ⁵² G.G. Jernigan, C.L. Silvestre, M. Fatemi, M.E. Twigg, P.E. Thompson; J. Cryst. Growth **213** 299-307 (2000)
- ⁵³ M.A. Boshart, A.A. Bailes III, L.E. Seiberling; Phys. Rev. Lett. **77** 1087-1090 (1996)
- ⁵⁴ B. Voigtländer, A. Zinner; J. Vac. Sci. Technol. A **12** 1932-1937 (1994)
- ⁵⁵ P. De Padova, R. Larciprete, C. Ottavini, S. Priori, C. Quaresima, A. Reginelli, B. Ressel, P. Perfetti; Surf. Sci. **433-435** 362-366 (1999)
- ⁵⁶ M. Horn-von Hoegen, F.J. Meyer zu Heringsdorf, M. Kammler, C. Schaeffer, D. Reinking, K. Hofmann; Thin Solid Films **343-344** 579-582 (1999)

-
- ⁵⁷ Se-Jong Kahng, J.Y. Park, K.H. Booh, J. Lee, Y. Khang, Y. Kuk; J. Vac. Sci. Technol. A **15** 927-929 (1997)
- ⁵⁸ M. Copel, R.M. Tromp; Appl. Phys. Lett. **58** 2648-2650 (1991)
- ⁵⁹ J. Falta, T. Schmidt, A. Hille, G. Materlik; Phys. Rev. B **54** R17288-R17291 (1996)
- ⁶⁰ Janusz Beben, Ing-Shouh Hwang, Tien-Chik Chang, Tien T. Tsong; Phys. Rev. B **63** 033304-1...4 (2000)
- ⁶¹ Jean-Marc Roussel, Andres Saul, Guy Treglia, Bernard Legrand; Phys. Rev. B **60** 13890-13901 (1999)
- ⁶² W. Zou, H.N.G. Wadley, X.W. Zhou, R.A. Johnson, D. Brownell; Phys. Rev. B **64** 174418-1...10 (2001)
- ⁶³ J.A. Meyer, J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, E. Vlieg, R.J. Behm; Phys. Rev. B **51** 14790-14793 (1995)
- ⁶⁴ J. Vrijmoeth, H.A. van der Vegt, J.A. Meyer, E. Vlieg, R.J. Behm; Phys. Rev. Lett. **72** 3843-3846
- ⁶⁵ K. Schroeder, B. Engels, P. Richard, S. Blügel; Phys. Rev. Lett. **80** 2873-2876 (1998)
- ⁶⁶ A. Fissel, W. Richter; Mater. Sci. Eng. B **73** 163-167 (2000)
- ⁶⁷ Young-Jo Ko, Jae-Yel Yi, Seong-Ju Park, El-Hang Lee, K.J. Chang; Phys. Rev. Lett. **76** 3160-3163 (1996)
- ⁶⁸ M.Copel R.M. Tromp; Phys. Rev. Lett. **72** 1236-1239 (1994)
- ⁶⁹ S. Teichert, H. Hortenbach, H.-J. Hinneberg; Appl. Phys. Lett. **78** 1988-1990 (2001)
- ⁷⁰ A. Mogilatenko, M. Falke, S. Teichert, H. Hortenbach, G. Beddies and H.-J. Hinneberg; Microelectronic Engineering **64** 211-218 (2002)
- ⁷¹ S. Teichert, H. Hortenbach, G. Beddies, H.-J. Hinneberg; Microelectronic Engineering **60** 255-259 (2002)
- ⁷² H. Hortenbach, M. Falke, S. Teichert, G. Beddies and H.-J. Hinneberg; Microelectronic Engineering **64** 157-162 (2002)
- ⁷³ P.O. Peterson, C.C. Ahn, T.C. McGill, E.T. Croke, A.T. Hunter; Appl. Phys. Lett. **67** 2530-2532 (1995)
- ⁷⁴ G. Brocks, P.J. Kelly, R. Car; Phys. Rev. Lett. **66** 1729-1732 (1991)
- ⁷⁵ Y.W. Mo, J. Kleiner, M.B. Webb, M.G. Lagally; Phys. Rev. Lett. **66** 1998-2001 (1991)
- ⁷⁶ V. Scheuch, B. Voigtländer, H.P. Bonzel; Surf. Sci. Lett. **381** L546-L559 (1997)
- ⁷⁷ Tsutomu Koga, Alexander Bright, Tomotaka Suzuki, Ken Shimada, Hirokazu Tatsuoka, Hiroshi Kuwabara; Thin Solid Films **369** 248-252 (2000)
- ⁷⁸ Anna Mogilatenko, "Electron Microscopy Characterization of Manganese Silicide Layers on Silicon" Dissertation an der TU Chemnitz (2002)
<http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/2003/0052/index.html>
- ⁷⁹ "Smithells Metals Reference Book", Ed. by E.A. Brandes, G.B. Brook, 7th edition, Butterworth-Heinemann Ltd.,(1992) ISBN 0 7506 1020 4
- ⁸⁰ H. Nowotny; "The Chemistry of Extended Defects in Non-Metallic Solids", Ed. Le Roy Eyring and M. O'Keefe, North-Holland Publ. Co., Amsterdam (1970) 223-237

-
- ⁸¹ S. Teichert, D.K. Sarkar, S. Schwendler, H. Giesler, A. Mogilatenko, M. Falke, G. Beddies, H.-J. Hinneberg; *Microelectronic Engineering* **55** 227-232 (2001); S. Teichert, S. Schwendler, D.K. Sarkar, A. Mogilatenko, M. Falke, G. Beddies, C. Kleint, H.-J. Hinneberg; *J. Cryst. Growth* **227-228** 882-887 (2001)
- ⁸² M. Eizenberg, K.N. Tu; *J. Appl. Phys.* **53** 6885-6890 (1982); Y.C. Lian, L.J. Chen; *Appl. Phys. Lett.* **48** 359-361 (1986); Linliang Wang, Masaaki Hirai, Masahiko Kusaka, Motohiro Iwami; *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 53-56 (1997)
- ⁸³ P. Gas, F. d'Heurle, in "Silicides: Fundamentals and Applications", Leo Miglio, F. d'Heurle (Eds.) World Scientific Publishing; Seiten: 34-51 (2000) ISBN 981-02-4452-5
- ⁸⁴ L. Stolt, O. Thomas and F.M. d'Heurle; *J. Appl. Phys.* **68** (1990) 5133-5139
- ⁸⁵ Tadaaki Nagao, Satoru Ohuchi, Yasuyuki Matsuoka, Shuji Hasegawa; *Surf. Sci.* **419** (1999) 134-143
- ⁸⁶ H. Tatsuoka, K. Isaji, H. Kuwabara, Y. Nakanishi, T. Nakamura, H. Fujiyasu; *Appl. Surf. Sci.* **113/114** 48-52 (1997); K. Matsuda, H. Tatsuoka, K. Matsunaga, K. Isaji, H. Kuwabara, P.D. Brown, Y. Xin, R. Dunin-Borkowski, C.J. Humphreys; *Jpn. J. Appl. Phys. Part 1* **37** 6556-6561 (1998); H. Tatsuoka, K. Isaji, K. Sugiura, H. Kuwabara, P.D. Brown, Y. Xin, C.J. Humphreys; *J. Appl. Phys.* **83** 5504-5508 (1998); Y. Yan, M.M. Al-Jassim, K. Matsuda, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, S.J. Pennycook; *Appl. Phys. Lett.* **75** 2894-2896 (1999)
- ⁸⁷ K. Matsuda, Y. Takano, K. Kuwabara, H. Tatsuoka, H. Kuwabara, Y. Suzuki, Y. Fukuda, S. Hashimoto, Y. Yan, S.J. Pennycook; *J. Appl. Phys.* **91** 4932-4935 (2002); H. Tatsuoka, T. Koga, K. Matsuda, Y. Nose, Y. Souno, H. Kuwabara, P.D. Brown, C.J. Humphreys; *Thin Solid Films* **381** 231-235 (2001)
- ⁸⁸ L.A. Clevenger, R.W. Mann; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* **320** 15-25 (1994)
- ⁸⁹ "Properties of Metal Silicides"; Karen Maex, Marc van Rossum (Eds), *emis Datareviews series No. 14*; INSPEC (1995); ISBN 0-85296-859-0
- ⁹⁰ J.M.E. Harper, K.P. Rodbell; *J. Vac. Sci. Technol. B* **15** 763-779 (1997), (Literaturverweis darin (Ref. 40) auf unveröffentlichte Promotionsarbeit)
- ⁹¹ Z. Ma, L.H. Allen, D.D.J. Allman; *J. Appl. Phys.* **77** 4384-4388 (1995)
- ⁹² C. Cabral Jr., L.A. Clevenger, J.M.E. Harper, F.M. d'Heurle, R.A. Roy, C. Lavoie, K.L. Saenger, G.L. Miles, R.W. Mann, J.S. Nakos; *Appl. Phys. Lett.* **71** 3531-3533 (1997); S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle, C. Lavoie, C. Cabral Jr., J.M.E. Harper; *Appl. Phys. Lett.* **73** 312-314 (1998); S.-L. Zhang, F.M. d'Heurle; *Appl. Phys. Lett.* **76** 1831-1833 (2000); A. Mouroux, T. Epicier, S.-L. Zhang, P. Pinard; *Phys. Rev. B* **60** 9165-9168 (1999);
- ⁹³ F. La Via, F. Mammoliti, G. Corallo, M.G. Grimaldi, D.B. Migas, Leo Miglio; *Appl. Phys. Lett.* **78** 1864-1866 (2001)
- ⁹⁴ F. Bonoli, M. Iannuzzi, Leo Miglio, V. Meregalli, *Appl. Phys. Lett.* **73** 1964-1966 (1998)
- ⁹⁵ "Interstitial Alloys", H.J. Goldschmidt; Butterworths London 1967

-
- ⁹⁶ Kengo Ishiyama, Yasunori Taga, Ayahiko Ichimiya; Phys. Rev. B **51** 2380-2386 (1995); Kengo Ishiyama, Yasunori Taga, Ayahiko Ichimiya; Surf. Sci. **349** 267-274 (1996)
- ⁹⁷ Kazutushi Miwa, Atsuo Fukumoto; Phys. Rev. B **52** 14748-14754 (1995); B.D. Yu, Yoshiyuki Miyamoto, Osamu Sugino, T. Sasaki, T. Ohno; Phys. Rev. B **58** 3549-3552 (1998)
- ⁹⁸ T.H. McDaniels, J.A. Venable, P.A. Bennett; Phys. Rev. Lett. **87** 176105-1...5 (2001)
- ⁹⁹ R.T. Tung; Mat. Res. Soc. Symp. Proc. **402** 101-106 (1996); R.T. Tung; Appl. Phys. Lett. **68** 1933-1935 (1996)
- ¹⁰⁰ X.-H. Li, J.R.A. Carlsson, S.F. Gong, H.T.G. Hentzell; J. Appl. Phys. **72** 514-519 (1992)
- ¹⁰¹ X.-H. Li, S.F. Gong, H.T.G. Hentzell, J. Hagel, A. Robertsson; J. Appl. Phys. **69** 3924-3928 (1991); P. Revesz, J. Gyimesi, E. Zsoldos; J. Appl. Phys. **54** 1860-1864 (1983)
- ¹⁰² L.A. Clevenger, R.W. Mann, R.A. Roy, K.L. Saenger, C. Cabral Jr., J. Piccirillo; J. Appl. Phys. **76** 7874-7881 (1994)
- ¹⁰³ Shin'ichi Higai, Takahisa Ohno; Phys. Rev. B. **62** R7711-R7714 (2000)
- ¹⁰⁴ H. Jeon, C.A. Sukow, J.W. Honeycutt, G.A. Rozgonyi, R.J. Nemanich; J. Appl. Phys. **71** 4269-4276 (1992)
- ¹⁰⁵ F. La Via, V. Raineri, M.G. Grimaldi, L. Miglio, M. Iannuzzi, F. Marabelli, S. Bocelli, S. Santucci, A.R. Phani; J. Vac. Sci. Technol. B **18** 721-728 (2000)
- ¹⁰⁶ R.T. Tung, J.M. Gibson, J.M. Poate; Phys. Rev. Lett. **50** 429-432 (1983)
- ¹⁰⁷ S. Teichert, M. Falke, H. Giesler, G. Beddies, H.-J. Hinneberg; Thin Solid Films **336** 222-226 (1998)
- ¹⁰⁸ R.T. Tung, A.F.J. Levi, J.P. Sullivan, F. Schrey; Phys. Rev. Lett. **66** 72-75 (1991)
- ¹⁰⁹ J.E.E. Baglin, H.A. Atwater, D. Gupta, F.M. d'Heurle; Thin Solid Films **93** 255-264 (1982)
- ¹¹⁰ A.E. Dolbak, B.Z. Olshanetsky, S.I. Stenin, S.A. Teys, and T.A. Gavrilova; Surf. Sci. **218** 37-54 (1989)
- ¹¹¹ M.Y. Lee, P.A. Bennett; Phys. Rev. Lett. **75** 4460-4463 (1995)
- ¹¹² Yu-Jeng Chang, J.L. Erskine; Phys. Rev. B **26** 4766-4769 (1982)
- ¹¹³ D. Hesse, P. Werner, R. Mattheis, J. Heydenreich; Appl. Phys. A **57** 415-425 (1993)
- ¹¹⁴ Masamichi Yoshimura, Izumi Ono, Kazuyuki Ueda; Appl. Surf. Sci. **130-132** 276-281 (1998)
- ¹¹⁵ Shin'ichi Higai, Takahisa Ohno; Appl. Surf. Sci. **166** 149-153 (2000); Phys. Rev. B. **62** R7711-R7714 (2000); Appl. Surf. Sci. **169-170** 16-19 (2001); Appl. Phys. Lett. **78** 3839-3841 (2001)
- ¹¹⁶ H. Niehus, U.K. Köhler, M. Copel, J.E. Demuth; Journal of Microscopy **152** 735-742 (1988)
- ¹¹⁷ Ja-Young Koo, Jae-Yel Yi, Chanyong Hwang, Dal-Hyun Kim, Sekyung Lee, Dong Hyuk Shin; Phys. Rev. B **52** 17269-17274 (1995)

-
- ¹¹⁸ Ja-Yong Koo, Jae-Yel Yi, Chanyong Hwang, Dal-Hyun Kim, Sekyung Lee, Jaewon Cho; Phys. Rev. B **54** 10308-10311 (1996)
- ¹¹⁹ H.J.W. Zandvliet, H.K. Louwsma, P.E. Hegeman, Bene Poelsema; Phys. Rev. Lett. **75** 3890-3893 (1995)
- ¹²⁰ G.W. Trucks, Krishnan Raghavachari, G.S. Higashi, Y.J. Chabal; Phys. Rev. Lett. **65** 504-507 (1990) ; und Kommentar dazu: E.Sacher, A. Yelon ; Phys. Rev. Lett. **66** 1647 (1991)
- ¹²¹ Simulations-Software „RUMP“ <http://www.genplot.com>
- ¹²² Joint Committee on Powder Diffraction Standards <http://www.icdd.com>
- ¹²³ Meiken Falke, “Elektronenmikroskopische Untersuchung der Bildung von CoSi₂-Schichten auf Si(001)“, Dissertation an der TU Chemnitz (1999); <http://archiv.tu-chemnitz.de/pub/1999/0053/index.html>
- ¹²⁴ “Binary Alloy Phase Diagrams“, (Ed-in Chief) Thaddeus B. Massalski, ASM International (1990), Volume 3, Seite 2604; ISBN 0-87170-403-X
- ¹²⁵ John E. Northrup; Phys. Rev. B **47** 10032-10335 (1993)
- ¹²⁶ P. Krüger, J. Pollmann; Phys. Rev. Lett. **74** 1155-1158 (1995)
- ¹²⁷ Robert A. Wolkow; Phys. Rev. Lett. **68** 2636-2639 (1992)
- ¹²⁸ S.C.A. Gay, S.J. Jenkins, G.P. Srivastava; J. Phys.: Condens. Matter **10** 7751-7768 (1998)
- ¹²⁹ L.J. Chen; Mater. Sci. and Engineering **R29** 115-152 (2000); L.J. Chen, J.H. Lin, T.L. Lee, C.H. Luo, W.Y. Hsieh, J.M. Liang, M.H. Wang; Microsc. Res. Tech. **40** 136-151 (1998)
- ¹³⁰ R.B. Schwarz, W.L. Johnson; Phys. Rev. Lett. **51** 415-418 (1983)
- ¹³¹ U. Gösele, K.N. Tu; J. Appl. Phys. **66** 2619-2626 (1989)
- ¹³² R. Benedictus, A. Böttger, E.J. Mittemeijer; Phys. Rev. B **54** 9190-9125 (1996)
- ¹³³ Karen Holloway, Robert Sinclair; J. Appl. Phys. **61** 1359-1364 (1987); R. Butz, G.W. Rubloff, T.Y. Tan, P.S. Ho; Phys. Rev. B **30** 5421-5429 (1984); E.H. Kim, D.H. Ko, S. Choi, B.Y. Yoo, H.D. Lee; J. Electronic Materials **28** L20-L23(1999)
- ¹³⁴ Ivo J.M.M. Raaijmakers, Alec H. Reader, Piet H. Oosting; J. Appl. Phys. **63** 2790-2795 (1988); Ivo J.M.M. Raaijmakers, Ki-Bum Kim; J. Appl. Phys. **67** 6255-6264 (1990)